Office - Peters Hall

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 22. Ausgegeben am 15. November 1927. 28. Jahrgang.

No. 746. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Vierheller, Die Qualität und Quantität der Röntgen-Streustrahlung des Wassers. S. 745—757.

J. v. Weszelszky, Ein Verfahren zur exakten Bestimmung der Radioemanation. S. 757—761.

Dr Rehfeld, Das Trägheitsmoment eines Vierecks. S. 762—765.

H. J. Seemann, Zur elektrischen Leitfähigkeit des Siliziums. S. 765—766.

Vorträge und Diskussionen des IV. Deutschen Physikertages in Kissingen vom 18.—24. September 1927:

A. Bühl, Über das Diffusionspotential und die Dissoziation der Salzsäure. S. 767—770.

W. I. Romanoff, Die Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen und ihre Erzeugung mit Hilfe von Kathodenröhren. S. 770—779.

F. Hund, Fortschritte der Systematik und Theorie der Molekelspektren. S. 779—784.

M. Brendel, C. Schaefer, L. Schlesinger, Bericht über Band XI, I der Gesammelten Werke von C. F. Gauß. S. 785—786.

L. Ebert und H. v. Hartel, Dipolmoment und Anisotropie von Flüssigkeiten. S. 786—790.

H. Zocher, Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen. S. 790—796.

H. Küstner, Die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen nach der absoluten *R*-Einheit. S. 797—803.

W. Braunbek, Die Bewegung der Leitungselektronen in Metall. S. 803—805.

Besprechungen:

Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Band V: Physik. S. 805—807.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. S. 807.

A. Wendler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung. S. 807.

Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauß und Christian Ludwig Gerling. S. 808.

Berichtigung. S. 808.

Personalien. S. 803.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Abonnements-Erneuerung
der
PHYSIKALISCHEN ZEITSCHRIFT

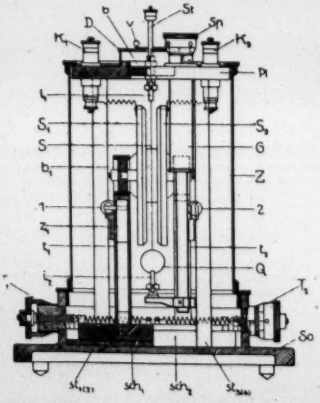
Der Verlag der Physikalischen Zeitschrift bittet um die Erneuerung des Abonnements für 1928.

Der Bezugspreis beträgt ab 1. Januar 1928 jährlich RM 50.— und für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft RM 40.—. Bei Zusendung mit der Post kommen zu obigen Preisen fürs Inland RM 4.80 und fürs Ausland RM 8.— für Porto hinzu. Die Beträge können auch in 4 Vierteljahrsraten beglichen werden.

S. Hirzel

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 22. 15. November 1927. Redaktionsschluß für No. 24 am 5. Dezember 1927. 28. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

F. Vierheller, Die Qualität und Quantität der Röntgen-Streustrahlung des Wassers. S. 745.

J. v. Weszelszky, Ein Verfahren zur exakten Bestimmung der Radiumemanation. S. 757.

Dr. Rehfeld, Das Trägheitsmoment eines Vierecks. S. 762.

H. J. Seemann, Zur elektrischen Leitfähigkeit des Siliziums. S. 765.

Vorträge und Diskussionen des IV. Deutschen Physikertages in Kissingen vom 18.—24. September 1927:

A. Bühl, Über das Diffusionspotential und die Dissoziation der Salzsäure. S. 767.

W. I. Romanoff, Die Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen und ihre Erzeugung mit Hilfe von Kathodenröhren. S. 770.

F. Hund, Fortschritte der Systematik und Theorie der Molekelspektren. S. 779.

M. Brendel, C. Schaefer u. L. Schlesinger. Bericht über den Band XI, I der Gesammelten Werke von C. F. Gauß. S. 785.

L. Ebert u. H. v. Hartel, Dipolmoment und Anisotropie von Flüssigkeiten. S. 786.

H. Zocher, Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen. S. 790.

H. Küstner, Die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen nach der absoluten R-Einheit. S. 797.

W. Braunbek, Die Bewegung der Leitungselektronen in Metall. S. 803.

Besprechungen:

Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. V. S. 805.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. S. 807.

A. Wendler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung. S. 807.

Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauß und Chr. Ludw. Gerling. S. 808.

Berichtigung. S. 808.

Personalien. S. 808.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Qualität und Quantität der Röntgen-Streustrahlung des Wassers.

Von Friedrich Vierheller.

I. Vorversuche.

Wenn ein sehr enges Röntgenstrahlenbündel irgendeinen Körper durchsetzt, so wird seine Intensität aus 3 Gründen geschwächt:

1. durch das Gesetz von dem Quadrate der Entfernung,
2. durch die Absorption und
3. durch die Streuung.

Mit Hilfe der Gleichung

$$J_x = J_0 \cdot e^{-\mu d} \cdot \frac{r_o^2}{r_x^2}; \; (\mu = a + \sigma)$$

kann man daher für jede beliebige Tiefe — des Wassers zum Beispiel — die jeweiligen Intensitäten berechnen, wenn die Strahlung durch den sog. Abschwächungskoeffizienten μ (Summe des Koeffizienten der reinen Absorption und des Streukoeffizienten) und die Intensität vor Eintritt in die absorbierende Wasserschicht bekannt sind (J_0). J_x ist dann die in r_x cm Entfernung vom Fokus noch vorhandene Intensität im Zentralstrahl und r_0 die Entfernung der Wasseroberfläche vom Röhrenfokus. Für sehr enge Strahlenbündel und nicht zu große Wassertiefen stimmt die Messung mit der Berechnung überein. Vergrößert man aber nur um ein Geringes den Strahlenkegel, so sind die gemessenen Werte in der Tiefe des Wassers durchweg größer als die nach obiger Formel berechneten. Denn nunmehr wird in der Nachbarschaft des Zentralstrahles nicht nur die Primärenergie gemessen, sondern gleichzeitig mit dieser auch alle vom Zentralstrahl ausgehenden und nach dem Meßort gerichteten Streustrahlen; und ebenso wirken auch alle außerhalb des Zentralstrahles entstehenden Streustrahlen, die nach dem Zentralstrahle zu gerichtet sind, intensitätsvermehrend auf die in diesem vorhandene Primärenergie. Bei größeren Strahlenkegeln erscheint daher die Streustrahlung als intensitätsvermehrendes Moment.

Da nach der Theorie von Compton und Debye die Streustrahlung im Vergleich zur Primärstrahlung einer Wellenlängenänderung unterworfen ist, muß sich auch der in irgendwelcher Tiefe des Wassers vorhandene Abschwächungskoeffizient, bezogen auf einen größeren Strahlenkegel, von dem entsprechenden des ganz engen Kegels unterscheiden. Statt der Messung des Abschwächungskoeffizienten kann man auch diejenige der mittleren Wellenlänge vornehmen. In vorliegender Arbeit wurde die Qualität der direkten Strahlen, bzw. der Streustrahlen, auf diese letztere Art gemessen, unter Anwendung einer von Duane angegebenen Methode. Dieser Autor hat die prozentuale Abschwächung der Komponenten eines spektral zerlegten Röntgenstrahlenbündels in 1 mm Kupfer bestimmt und die gewonnenen Resultate in einer Kurve dargestellt, die in Fig. 1 wiedergegeben ist.

Bestimmt man nunmehr die prozentuale Abschwächung irgendeines Strahlenbündels in 1 mm Kupfer, so kann man aus der Duaneschen Kurve

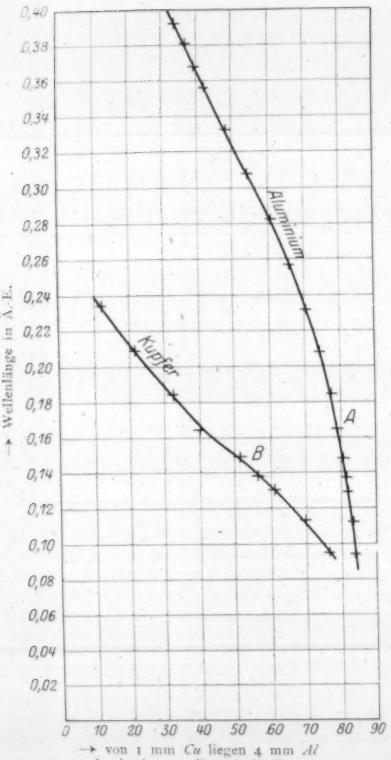


Fig. 1.

Die Abhängigkeit der Wellenlänge von dem Prozentsatz der von 1 mm Kupfer oder 4 mm Aluminium durchgelassenen Energie.

die mittlere Wellenlänge des verwendeten Strahlengemisches ablesen.

Die Vorversuche wurden nun derart gemacht, daß, unter gegebenen elektrischen Bedingungen und Verwendung eines möglichst engen Strahlenbündels, dessen Querschnitt durch den Längsschnitt der kleinen Ionisationskammer, mit der die Messungen ausgeführt wurden, gegeben war, zunächst die mittlere Wellenlänge der direkt von dem Brennfleck der Röhre kommenden Strahlung untersucht wurde. Hierauf wurde zwischen Brennfleck und Kammer ein Zelluloidkasten geschoben, der einmal mit Wasser bis 5 cm und dann mit Wasser bis zu 10 cm Höhe gefüllt war. Zwischen Kasten und Kammer konnte dann noch das Kupferfilter von 1 mm Dicke gebracht werden. In diesen 5 bzw. 10 cm ist inbegriffen die Dicke des Kastenbodens aus Zelluloid, das für die verwendete Strahlenart fast gerade so absorbiert, wie eine gleich dicke Schicht Wasser. Es folgen nunmehr die Versuchsbedingungen und dann in Tabelle I die in den Versuchen erhaltenen Resultate:

1. Spannung an der Röhre, spektrographisch gemessen: 176,3 k.V.

2. Sekundäre Stromstärke: 5 und 20 mA.

3. Filter zur Erzeugung eines harten Gemisches von „praktischer Homogenität“: 0,5 mm Kupfer, 1,0 mm Kupfer und 0,2 mm Gold.

4. Meßfilter nach der Angabe von Duane: 1,0 mm Kupfer.

5. Dicke der Wasserschichten: 5 und 10 cm.

6. Stromart: Hochgespannter Gleichstrom. (Neo-Intensif-Apparat der Veifa-Werke mit Kondensatoren.)

7. Röntgenröhren: Coolidge-Röhren für 8 bis 50 mA. bei 200 kV. Die Brennflecke der beiden Röhren sind aus der Fig. 2 ersichtlich.

8. Im Verlaufe dieser Arbeit wurde als Filter nur Kupfer von 0,5 mm Dicke angewendet. Das durch dieses Filter und die Spannung von 176,3 kV. hervorgebrachte Strahlengemisch hatte einen Abschwächungskoeffizienten in Wasser von 0,1846.

Aus der Tabelle geht hervor, daß tatsächlich eine wesentliche Verschiebung der mittleren Wellenlänge nach dem weicheren Gebiete zu erfolgt, je größer das Volumen des Streumediums ist. In dieser Versuchsanordnung mißt man allerdings nur denjenigen Streuanteil, der in Richtung des primären Bündels die Kammer trifft. Bekanntlich nimmt nun die Länge der gestreuten Wellen noch weiter zu, wenn die gestreuten Strahlen die zum Primärstrahl ent-

Tabelle I.

(Resultate aus der Versuchsanordnung der Fig. 3.)

Spannung an der Röhre in kV.	Filter	Mittlere Wellenlänge des Strahlengemisches ohne Gegenwart von Wasser	bei Gegenwart von 5 cm Wasser	bei Gegenwart von 10 cm Wasser
176,3	0,5 mm *Cu*	0,1545 Å.-E.	0,1680 Å.-E.	0,1700 Å.-E.
176,3	1,0 „ *Cu*	0,1430 Å.-E.	0,1480 Å.-E.	0,1510 Å.-E.
176,3	0,2 „ *Au*	0,1535 Å.-E.	0,1650 Å.-E.	0,1680 Å.-E.

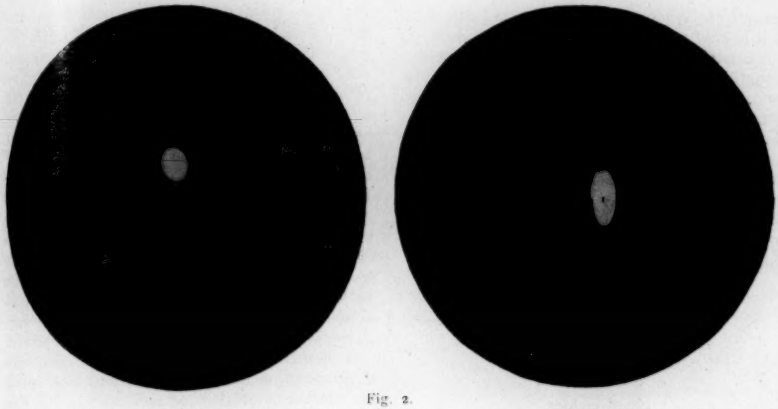


Fig. 2.

Die Brennflecke der verwendeten Röhren in halber natürlicher Größe. Die Aufnahme derselben erfolgte, wegen der zu wählenden Größe der später erwähnten Bleiklötze. Der kleinste Durchmesser dieser letzteren mußte so gewählt werden, daß durch die Halbschattenwirkung keine direkten Strahlen auf die Ionisationskammer gelangen konnten. Die Aufnahme der Brennflecke geschah mit Hilfe einer Lochkamera.

gegengesetzte Richtung einnehmen. Man könnte also noch mit einer weiteren Verschiebung nach dem weichen Gebiete rechnen, wenn dem Ergebnis der Tabelle I nicht entgegengehalten werden könnte, daß ein großer Teil der gestreuten Strahlen das 1 mm starke Kupferfilter nicht mehr senkrecht zu dessen Oberfläche durchsetzt, sondern einen größeren Weg in diesem Filter zurücklegen muß und somit stärker geschwächt erscheint, als es in Wirklichkeit der Fall ist (vgl. Fig. 3, Richtung I). Um daher Aufschluß in direkter Weise über die Qualität der Streustrahlung an irgendeinem Punkte des Zentralstrahles innerhalb des Wassers zu bekommen, benutzten wir folgende Versuchsanordnung.

II. Hauptversuche.

A ist die Antikathode der Röhre mit dem Brennfleck, $Pb-D$ ein Bleidiaphragma, das vom Fokus 18 cm entfernt war. Der Durchmesser

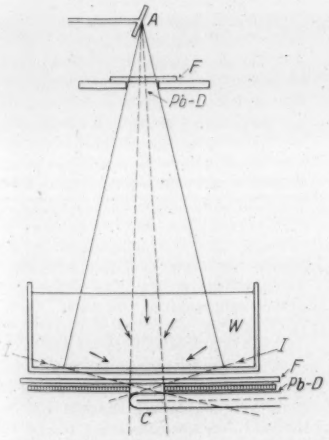


Fig. 3.

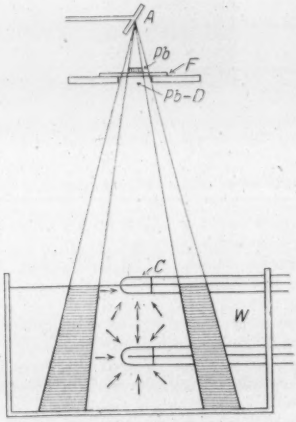


Fig. 4.

Versuchsanordnungen für die Vorversuche (3) und für die Hauptversuche (4).

der auf der Wasseroberfläche (50 cm Entfernung vom Fokus) entstehenden kreisförmigen Strahleneintrittsstelle war 17 cm. *F* ist das verwendete Grundfilter von 0,5 mm Kupfer zur Erreichung der „praktischen Homogenität". *Pb* ist ein Bleiklotz, der zum Abschirmen der direkten Strahlen dient und in dessen Abschirmungsbereich die Ionisationskammer zu liegen kam. Es wurden Bleiklötze verschiedenen Durchmessers verwendet, um die Weglänge der gestreuten Strahlen zur Kammer variieren und eine evtl. dadurch hervorgerufene Qualitätsänderung feststellen zu können. *C* ist die kleine Ionisationskammer aus

Fig. 5.

Röntgen-Fernaufnahme der verwendeten kleinen Ionisationskammer, natürliche Größe. Zu beachten sind besonders die dünne Elfenbeinwand und die Innenelektrode aus Graphit, die aus Sättigungsgründen eine große Oberfläche und einen relativ kleinen Abstand von der Kammerwand hat.

Elfenbein, von der eine Längsschnittaufnahme in natürlicher Größe beigefügt ist (Fig. 5). An der Oberfläche wurde so gemessen, daß die eine Hälfte der Kammer in Wasser tauchte, die andere sich in Luft befand. Bei der Auswertung der Kurven wird dieser Art der Oberflächenlage nochmals Erwähnung getan werden. *W* ist das Wasser, in welchem die Kammer beliebig innerhalb des Zentralstrahles verschoben werden konnte.

Um die Kammer für die Messung der Qualität der Streustrahlung nach der Duaneschen Methode verwenden zu können, wurde dieselbe mit einer über das Elfenbein stülpbaren und leicht abnehmbaren Kammer aus Kupfer von 1 mm Dicke bekleidet. Selbstverständlich muß man auch bei dieser Versuchsanordnung damit rechnen, daß immer noch ein Teil der Streustrahlen die Wände der Kupferkammer nicht lotrecht durchsetzt. Es wurde aber im Verlaufe dieser Arbeit davon abgesehen, eine kugelförmige Kammer zu verwenden. Eine genauere Prüfung mit Kugelkammern soll demnächst vorgenommen werden; aber selbst damit wird immer noch ein gewisser Betrag von Streustrahlen die Kammerwände geneigt durchsetzen und daher noch etwas stärker geschwächt erscheinen, als es in Wirklichkeit der Fall sein dürfte. Auch in der Dicke der Elfenbeinkammer selbst liegt noch eine Fehlerquelle, da ja die allerweichsten Streustrahlen diese Wand nicht mehr oder doch schon sehr geschwächt durchsetzen. Eine später auszuführende Näherungsmethode unter Verwendung von Kammern mit verschieden dicken Elfenbeinwänden, soll auch über diesen Punkt nähere Auskunft geben. Eine wesentliche Änderung der Versuchsresultate dürfte aber wohl nicht zu erwarten sein, zumal die beiden angegebenen Fehlerquellen, geneigte Durchsetzung der Kammerwände (Kupfer) einerseits und Absorption der weichsten Strahlen in den Wänden der Elfenbeinkammer (ohne Vorhandensein des Kupferfilters) andererseits, sich zum Teil aufheben.

Als Meßinstrument wurde der Siemens-Röntgendosismesser, der in kurzer Zeit eine Meßserie mit großer Genauigkeit auszuführen gestattet, verwendet. Von einer Beschreibung des Instrumentes soll abgesehen werden, da aus physikalischer und elektro-medizinischer Literatur Bau und Wirkungsweise hinreichend bekannt sein dürften. Die in der kleinen Ionisationskammer hervorgebrachten Ströme wurden mit Hilfe des an einem sehr großen Widerstande hervorgebrachten Spannungsabfalles gemessen. Die Änderung des Widerstandes durch Temperaturschwankungen wurde vor und nach jeder Versuchsreihe mit Hilfe eines, durch ein konstantes Uran-Oxyd-Präparat erzeugten, konstanten Ionisationsstromes von $2{,}06 \cdot 10^{-10}$ Amp. festgestellt. In den folgenden Tabellen sind die wirklichen in der Kammer hervorgebrachten Ionisationsströme in Amp. angegeben.

A. Quantitätsbestimmung.

Die Versuchsanordnung wurde zunächst zu einer Bestimmung der Streustrahlung im Zentralstrahl in quantitativer Hinsicht verwendet. Eine ähnliche Versuchsanordnung wurde vor einigen Jahren bereits von Borell angegeben, nur verwendete dieser Autor zur Messung eine Film-

Tabelle II.

A Wassertiefe in cm	B Errechnete Werte	C Gemessene Werte	D Differenzen aus C u. B	E D-Werte in % d. C-Werte
0 cm	$9{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$14{,}3 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$4{,}7 \cdot 10^{-10}$ Amp.	32,8
1	7,7	14,5	6,8	47,7
2	6,15	13,3	7,2	53,8
4	3,94	11,1	7,2	64,5
6	2,52	9,0	6,5	72,0
8	1,63	7,0	5,3	76,6
10	1,06	5,2	4,2	80,0
12	0,68	4,1	3,4	83,5

methode, die, mit einer Menge Fehlerquellen behaftet, leicht zu Irrtümern führen kann. Der in der Ionisationskammer auftretende Richtungseffekt spielt, wie aus den Resultaten hervorgeht, hinsichtlich der Quantität keine so wesentliche Rolle, da bei der Messung der Gesamtintensität, also ohne Ausblendung eines gewissen Teiles des Strahlenkegels, die Streuintensität in der gleichen Weise gemessen wird. Das soll natürlich nicht heißen, daß eine kleine Änderung der absoluten Werte der Streuenergie in Abrede gestellt würde. Ähnlich verhält es sich mit der durch den Kammerträger verursachten Verminderung der wirklich vorhandenen Streuintensität. Aber auch diese beiden Faktoren dürften sich in ihrer Wirkung zum Teil aufheben, da die horizontal in die Kammer eintretenden Streustrahlen wegen des etwas längeren Weges, den die von ihnen erzeugten Ionen in der Längsrichtung der Kammer zurücklegen können, einen relativ stärkeren Ionisationsstrom erzeugen, als die in der Richtung des Zentralstrahles eintretenden. Das heißt, es wird gegenüber der durch den Kammerträger verminderten Streuintensität ein gewisser Ausgleich geschaffen.

Es folgen nunmehr die eigentlichen Messungen, und zwar zuerst die Ausmessung des gesamt durchstrahlten Kegels, also unter Weglassung des in Fig. 4 angegebenen Bleiklotzes *Pb*. Die Versuchsbedingungen wurden bereits angegeben. Die sekundäre Stromstärke betrug 5, bzw. 20 m A., bei den folgenden Resultaten seien aber nur die Werte für 20 m. A. angegeben; diejenigen für 5 m. A. stimmen gut mit dem vierten Teil der 20 m.A.-Werte überein.

Es wurde bereits früher von Friedrich und Glocker angegeben, daß der Streuanteil der in irgendeiner Tiefe des Wassers vorhandenen Gesamtintensität mit der Tiefe streng proportional anwachsen sollte. Die Kurve *E* der Fig. 6 ergibt dieses Resultat nicht. Es wurde bereits von anderen Autoren darauf hingewiesen, daß in einer Tiefe von ca 1—2 cm sich bei der beschriebenen Versuchsanordnung ein Maximum der Intensität herausbildet, was durch die angegebenen Kurven auch bestätigt wird. Allerdings ändert sich die Stärke dieses Maximums mit der Lage der Kammer an der Oberfläche des Wassers. Legt man als Oberflächenwert denjenigen zugrunde, der sich ergibt, wenn die

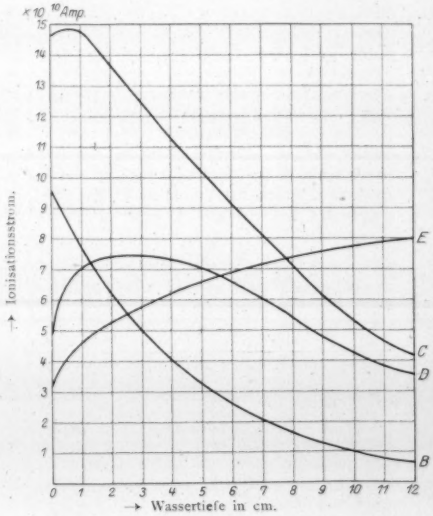


Fig. 6.

Die Ionisationsströme in Abhängigkeit von der Wassertiefe. Kurve *B* ergibt sich auf Grund der eingangs der Arbeit erwähnten Gleichung, enthält also die Intensitäten ohne den vermehrenden Einfluß der Streustrahlung. Kurve *C* enthält die gemessenen Werte und *D* die Differenzen aus *C* und *B*. Die Kurve *E* enthält die *D*-Werte in Prozenten der *C*-Werte.

Kammer gerade noch von unten her von dem Wasser berührt wird, so bildet sich das Maximum noch stärker aus, als es die Kurve *C* der Fig. 6 andeutet. Der Anstieg der entsprechenden Kurve *E* wird dann noch etwas steiler. Bringt man dagegen die Kammer unter Wasser, daß der obere Rand derselben mit der Wasseroberfläche zusammenfällt, so tritt in der Kurve *C* kein Maximum

mehr auf und die Kurve E zeigt einen flachen Anstieg, aber auch jetzt nicht die von den oben zitierten Autoren angegebene Proportionalität. Die Kurve bleibt stets leicht durchgebogen und zeigt für größere Tiefen mehr den Charakter einer Sättigungskurve, was auf einen logarithmischen Verlauf hindeutet und in der Kurve E der Fig. 6 ebenfalls zum Ausdruck kommt.

Nach der oben angegebenen Versuchsanordnung der Fig. 4 wurden nunmehr die verschiedenen Streustrahlenintensitäten gemessen und zwar für verschiedene Wassertiefen im Zentralstrahl und für die, durch die verschieden großen Bleiklötze Pb hervorgebrachten verschieden großen ausgesparten Kegel, die sich also innerhalb eines Strahlenmantels von verschiedener Dicke (vgl. den schraffierten Teil der Fig. 4), aber konstanter äußerer Fläche befanden. Das gesamt durchstrahlte Gebiet im Wasser ohne Gegenwart eines Bleiklotzes betrug 5912 cm³. Die durch die Bleiklötze hervorgebrachten ausgesparten Rauminhalte waren: 947,5 cm³, 1792 cm³, 2993 cm³ und 4329 cm³.

Die folgenden Tabellen III, IV, V und VI enthalten die auf die Quantität der Streustrahlen bezüglichen Werte, und zwar für die verschieden großen ausgesparten Volumina in der oben angegebenen Reihenfolge. Kolonne 1 enthält die Wassertiefen, Kolonne 2 die von der Streustrahlung hervorgebrachten Ionisationsströme und Kolonne 3 die Logarithmen dieser Ströme. Jede Tabelle enthält die Angabe des hochohmigen Widerstandes, der vor und nach jeder Meßserie bestimmt wurde.

Trägt man die gefundenen Werte der durch die Streustrahlen hervorgebrachten Ionisationsströme in Abhängigkeit von dem ausgesparten Volumen graphisch auf, so erhält man das Bild der Fig. 7. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Tabellen III, IV, V und VI, die gestrichelten Kurven auf später zu besprechende Tabellen. Die Pfeile auf der Abszissenaxe bezeichnen die Lage der beobachteten Werte. Auf der Ordinatenaxe sind die aus der Tabelle II, Kolonne D entnommenen Zahlenwerte für die Streuwerte des Gesamtwasservolumens aufgetragen. Die durch die Versuchspunkte gegebenen Kurven lassen sich ohne irgendwelchen Zwang in die erwähnten Punkte der Abszisse führen, so daß man in den Experimenten eine Bestätigung der errechneten Werte sehen kann. In der folgenden Fig. 8 sind an Stelle der Stromwerte deren Logarithmen aufgetragen und es ergibt sich für den Verlauf der neuen Kurven Proportionalität von ungefähr 1 Liter ausgesparten Volumens an. Nähme man für den ersten Teil

Tabelle III.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 947,5 cm³.
Widerstand: $5{,}6 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$4{,}04 \cdot 10^{-10}$ Amp.	0,606
2	4,85	0,686
4	4,85	0,686
6	4,43	0,646
8	3,78	0,577
10	3,05	0,484
12	2,93	0,467

Tabelle IV.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 1792 cm³.
Widerstand: $5{,}6 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$2{,}78 \cdot 10^{-10}$ Amp.	0,444
2	3,10	0,491
4	3,10	0,491
6	2,85	0,455
8	2,53	0,403
10	2,10	0,322
12	1,44	0,215

Tabelle V.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 2993 cm³.
Widerstand: $5{,}6 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$1{,}16 \cdot 10^{-10}$ Amp.	0,064
2	1,28	0,107
4	1,28	0,107
6	1,16	0,064
8	1,04	0,017
10	0,85	— 0,071
12	0,66	— 0,180

Tabelle VI.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 4329 cm³.
Widerstand: $6{,}0 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$0{,}490 \cdot 10^{-10}$ Amp.	— 0,310
2	0,570	— 0,244
4	0,570	— 0,244
6	0,490	— 0,310
8	0,440	— 0,357
10	0,380	— 0,420
12	0,320	— 0,495

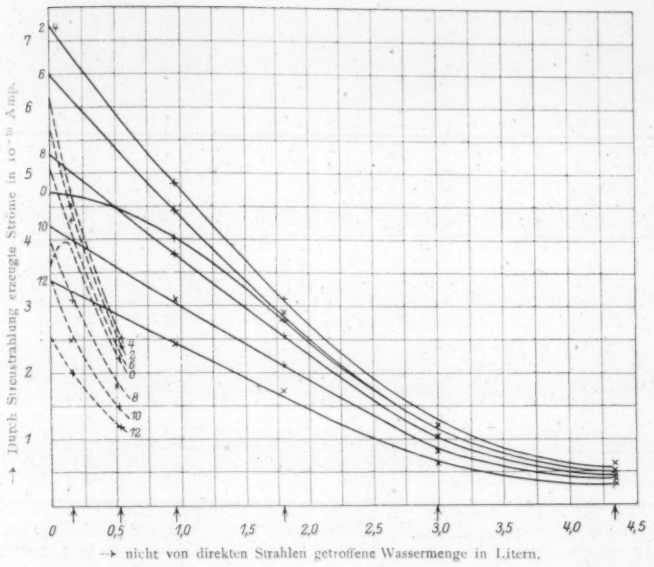


Fig. 7.

Die von den Streustrahlen hervorgebrachten Ionisationsströme in Abhängigkeit von den ausgesparten Volumina. Die Werte der Abszisse müssen mit 10^{-10} multipliziert werden, um in Ampere zu erscheinen.

Die ausgesparten Volumina sind in Litern aufgetragen.

der Kurven den gleichen gradlinigen Verlauf an, so müßten in den kleineren ausgesparten Volumina die Streuwerte höher liegen, als es bei der verwendeten Oberflächenlage der Kammer der Fall ist. Nimmt man als Normallage der Kammer an der Oberfläche diejenige an, bei der die Kammer ganz in Wasser taucht und die Oberfläche des Wassers gerade noch von unten berührt, so kommt der Streuwert für 0 cm wesentlich höher zu liegen. Das Gleiche gilt für die Streuwerte bis zu 0,5 cm Tiefe. Von da an liegen alle anderen Werte tiefer als diejenigen, die bei den anderen Kammerlagen gefunden wurden. Daraus ist zu schließen, daß die leichte Neigung der Fig. 8 in ihrem Anfang lediglich auf die Kammerlage an der Oberfläche zurückzuführen ist und für den gesamten Verlauf der Logarithmen der Streu-Stromwerte in Abhängigkeit von den ausgesparten Volumina wohl Proportionalität angenommen werden kann. Wichtig für den Zweck dieser Arbeit ist der Umstand, daß auch die Kurven der Fig. 8 gut in die Logarithmen der errechneten Streuintensitäten hineinlaufen, so daß also die Werte der Streustrahlung —, abgesehen von dem Kammereffekt hinsichtlich der Richtung der Strahlen —, theoretisch und experimentell übereinstimmend gefunden wurden.

Auf den Fig. 7 und 8 erscheinen noch Serien weiterer Kurven, die punktiert wiedergegeben sind. Zur weiteren Prüfung der Quantitätsverhältnisse wurde ein noch kleineres Diaphragma gewählt, um das von den direkten Strahlen getroffene Gebiet, d. h. das Entstehungsgebiet der Streustrahlen zu verkleinern. Alle übrigen Bedingungen waren dieselben. Die zum Aussparen gewisser Teile des direkt durchstrahlten Gebietes erforderlichen Bleiklötze hatten 1 und 2 cm Durchmesser und das Diaphragma selbst 3,6 cm Durchmesser. Das gesamt durchstrahlte Gebiet im Wasser ohne Gegenwart eines Bleiklotzes war 2840 cm^3. Die durch die beiden Bleiklötze hervorgebrachten Volumina waren 160 cm^3 und 525 cm^3. Entsprechend der Tabelle II folgen in der Tabelle VII die berechneten Werte der Streustrahlung innerhalb des Zentralstrahles für die verschiedenen Wassertiefen und in den Tabellen VIII und IX die für die beiden ausgesparten Volumina beobachteten Stromwerte.

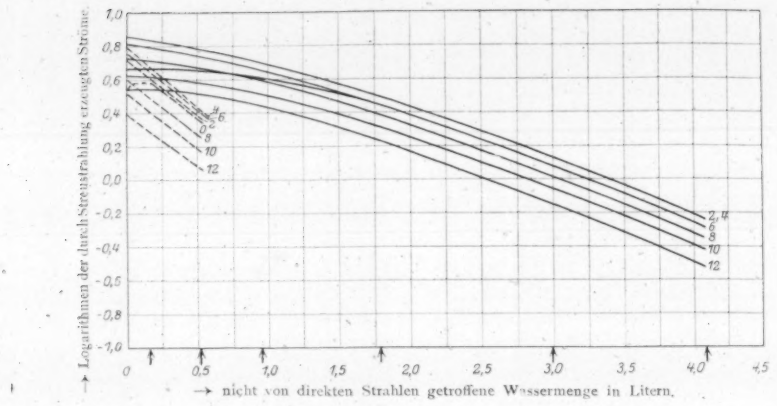


Fig. 8.

Die Logarithmen der von den Streustrahlen hervorgebrachten Ionisationsströme in Abhängigkeit von den ausgesparten Volumina.

Die Resultate dieser Meßserie sind ebenfalls in den Fig. 7 und 8 wiedergegeben und zeigen im allgemeinen Übereinstimmung mit den Resultaten der ersten Meßserie. In letzterer waren die Kurven für 0 und 6 cm zum Teil übereinander gelagert und diejenigen für 2 und 4 cm vollständig. In der neuen Versuchsserie erscheinen alle Kurven getrennt voneinander. Diejenige für 0 cm zeigt wiederum eine starke Krümmung für die kleinsten ausgesparten Volumina. Die durch die Versuchspunkte und durch die, auf der Abszisse eingetragenen, errechneten Werte für die Streustrahlung, gezogenen Kurven zeigen in ihrem Verlaufe keinerlei Unstetigkeit, so daß auch für diese Versuchsserie Übereinstimmung der errechneten und der durch das Experiment erhaltenen Werte besteht.

Die Streuverhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem größeren Strahlenkegel. Das Maximum der Kurve *C*, Fig. 6, bei ungefähr 1 cm Tiefe ist bei dem kleinen Kegel nicht mehr so stark ausgeprägt, woraus zu schließen ist, daß das Maximum tatsächlich besteht, auf die Streustrahlung zurückzuführen ist und um so stärker erscheint, je größer das durchstrahlte Volumen ist.

Schließlich folgt in der Fig. 9 die Darstellung der durch die Streustrahlung hervorgebrachten Ionisationsströme in Abhängigkeit von der Wassertiefe für die vier ausgesparten Volumina der ersten Serie. Für die Streustrahlung allein besteht bei den kleinsten ausgesparten Volumen ein Maximum in 3 cm Tiefe. Dieses Maximum bleibt auch bei allen anderen ausgesparten Volumina bestehen, scheint aber für letztere allmählich näher an die Wasseroberfläche zu rücken. Die Verminderung der Primärstrahlung im gesamten durchstrahlten Wasservolumen (also ohne Gegenwart des Bleiklotzes *Pb*) durch das quadratische Abstandsgesetz, durch die reine Absorption und durch die Streuung machen es

Tabelle VII.

A Wassertiefen	B Errechnete Werte	C Gemessene Werte	D Differenzen aus C u. B	E *D*-Werte in % d. *C*-Werte
0 cm	$9{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$13{,}2 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp.	27,3
1	7,7	13,32	5,62	42,2
2	6,15	11,84	5,69	48,0
4	3,94	10,04	6,10	60,6
6	2,52	7,92	5,40	68,2
8	1,63	5,60	3,97	71,0
10	1,06	4,44	3,38	76,1
12	0,68	3,18	2,50	78,6

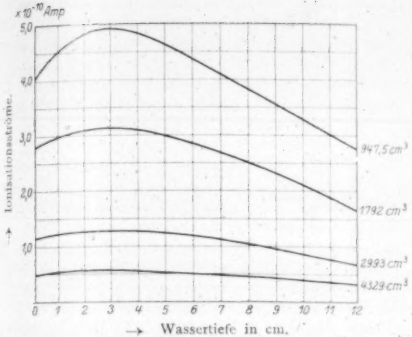


Fig. 9.

möglich, daß das Maximum der Streustrahlung allein, in ca 3 cm Tiefe, bei dem gesamt durchstrahlten Volumen nicht bestehen bleibt, sondern vielmehr weiter nach oben bis zu ca. 1 cm Tiefe rückt, und da um so ausgeprägter erscheint je größer der Gesamtstrahlenkegel ist.

Tabelle VIII.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 160 cm³.

Widerstand: $6{,}62 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$3{,}85 \cdot 10^{-10}$ Amp.	0,585
2	4,50	0,653
4	4,70	0,672
6	4,15	0,618
8	3,14	0,497
10	2,58	0,412
12	2,02	0,305

Tabelle IX.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 525 cm³.

Widerstand: $6{,}83 \cdot 10^{+10}$ Ohm.

1. Wassertiefen	2. Ionisationsströme	3. Log. d. Ionis.-Ströme
0 cm	$2{,}20 \cdot 10^{-10}$ Amp.	0,342
2	2,42	0,384
4	2,55	0,407
6	2,30	0,362
8	1,80	0,255
10	1,45	0,161
12	1,18	0,072

B. Qualitätsbestimmung.

Die Versuche zur Bestimmung der Quantität der Streustrahlung wurden nunmehr insofern ergänzt, als dieselben Meßserien nochmals ausgeführt wurden, aber mit der bereits erwähnten Kupferkammer von 1 mm Stärke als Duaneschem Filter über der Elfenbeinkammer des Meßinstrumentes. In den folgenden Tabellen[1]) sind die prozentualen Durchgänge durch 1 mm Kupfer in Kolonne 2 angegeben, in Kolonne 3 befinden sich die aus der Duaneschen Kurve

Tabelle X.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 947,5 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	21,0	0,21 Å.-E.	0,322
2	19,8	0,214	0,297
4	19,8	0,214	0,297
6	21,0	0,210	0,322
8	21,5	0,209	0,333
10	22,0	0,208	0,343
12	22,4	0,206	0,350

Tabelle XI.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 1792 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	17,8	0,219 Å.-E.	0,251
2	16,9	0,220	0,228
4	16,9	0,220	0,228
6	17,8	0,219	0,251
8	18,6	0,217	0,270
10	19,1	0,215	0,281
12	19,6	0,214	0,292

Tabelle XII.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 2993 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	15,6	0,225 Å.-E.	0,194
2	14,5	0,228	0,162
4	14,5	0,228	0,162
6	15,6	0,225	0,194
8	16,2	0,222	0,210
10	16,6	0,221	0,220
12	17,2	0,220	0,236

1) Die Widerstände sind die gleichen wie bei den Quantitäts-Tabellen.

der Fig. 1 entnommenen effektiven Wellenlängen und in Kolonne 1 die Wassertiefen in cm. Kolonne 4 schließlich enthält die Logarithmen der Kolonne 2.

Tabelle XIII.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 4329 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	13,7	0,250 Å.-E.	0,137
2	12,9	0,252	0,111
4	12,9	0,232	0,111
6	13,7	0,230	0,137
8	14,5	0,228	0,162
10	15,3	0,225	0,185
12	16,1	0,222	0,207

Vor der Besprechung dieser Tabellen bzw. ihrer graphischen Darstellung in der Fig. 10 seien noch die entsprechenden Tabellen für das kleinere Gesamtvolumen und seine beiden ausgesparten Kegel wiedergegeben.

Tabelle XIV.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 160 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	25,2	0,200 Å.-E	0,402
2	24,6	0,201	0,391
4	24,1	0,202	0,382
6	24,8	0,200	0,394
8	25,6	0,199	0,408
10	26,7	0,196	0,426
12	27,0	0,194	0,432

Tabelle XV.

Messung mit einem ausgesparten Volumen von 525 cm³.

1. Wassertiefen	2. Proz. Durchgang durch 1 mm *Cu*	3. Effektive Wellenlänge	4. Log. der Kolonne 2
0 cm	20,0	0,212 Å.-E.	0,301
2	19,2	0,215	0,284
4	18,7	0,216	0,272
6	19,8	0,214	0,297
8	20,8	0,210	0,318
10	21,3	0,209	0,328
12	21,8	0,207	0,338

Die in der Figur 10 ausgezogenen Kurven beziehen sich auf das größere durchstrahlte Volumen und die kleineren Kurven auf das kleinere. Bei ersteren liegen die Werte für 0 und 6 cm Tiefe wieder beisammen, entsprechend den Fig. 7 und 8, ebenso die Werte für 2 und 4 cm Tiefe. Bei dem kleineren durchstrahlten Volumen erscheinen alle Kurven auch hier getrennt. Dagegen ist die Reihenfolge dieser Qualitätskurven gerade umgekehrt wie diejenige der Quantitätskurven. An der Stelle des Streustrahlenmaximums (vgl. Fig. 9) in 2 bis 4 cm Tiefe besteht also ein Qualitätsminimum. Die Erscheinung, daß mit zunehmender Tiefe die Qualität zunimmt, läßt daher allgemein den Schluß zu, daß die Qualität der gesamten Strahlung (direkter und Streu-Strahlung) um so besser ist, je geringer der Einfluß der Streustrahlung (letztere absolut genommen) ist. Die durch die Versuchspunkte gezogenen Kurven lassen sich wieder bis zu ihrem Schnitt mit der Abszisse verlängern und ergeben so die für das gesamt durchstrahlte Gebiet im Zentralstrahl bestehenden Qualitäten der reinen Streustrahlung. Ehe die Angabe dieser Werte erfolgt, sei noch auf eine einfache Berechnungsweise hingewiesen, die immer dann möglich ist, wenn die Qualität der Streustrahlung in einem Punkte einer gewissen Strahlung bekannt ist. Vergleicht man die beiden Kurvenscharen der Fig. 10 miteinander, so sieht man, daß die Qualität im Zentralstrahl bei dem kleineren Strahlungskegel besser ist, als diejenige des großen. Das hängt, wie bereits oben erwähnt, mit der absoluten Quantität der Streustrahlung zusammen. Aus den ersten Arbeiten, die über die Streustrahlung in Abhängigkeit von dem Volumen gemacht wurden, und auch aus den Tabellen II und VII dieser Arbeit geht klar die Abhängigkeit der Quantität der Streustrahlung von dem durchstrahlten Volumen hervor. Aber auch die Qualität unterhalb des Zentralstrahls hängt direkt von dem Volumen des primär durchstrahlten Gebietes ab, denn die Schnittpunkte der ausgezogenen größeren Kurvenschar der Fig. 10 ergeben geringere Qualität für das größere Volumen. Wenn diese Abhängigkeit nunmehr für verschiedene Volumina besteht, so muß sich auch eine Abhängigkeit von Strecken finden lassen, wobei an eine mittlere Entfernung zu denken wäre, die die Streustrahlen zurücklegen müssen, um zum Zentralstrahl zu gelangen.

Denkt man sich senkrecht zum Zentralstrahl in den verschiedenen Wassertiefen Ebenen gelegt, so würde die gesamte Strahlungspyramide Kreisflächen auf diesen Ebenen herausschneiden, deren Radien sich leicht berechnen lassen. Der allgemeine Radius dieser Flächen sei a. Die ausgesparten Volumina würden auf den erwähnten Ebenen ebenfalls Kreise herausschneiden, für jede Wassertiefe von bestimmtem Radius. Der allgemeine Radius sei b. Da es sich in dieser Arbeit stets nur um einen Mittel-

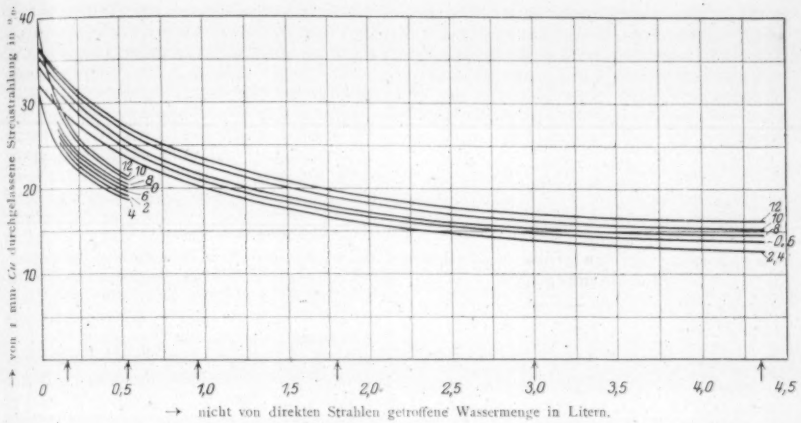


Fig. 10.

Der Prozentsatz der gestreuten Röntgenstrahlung, der noch 1 mm Kupfer durchdringt in Abhängigkeit von den ausgesparten Volumina in Litern.

wert der Wellenlänge gedreht hat, kann man für die Entfernungen, die die Streustrahlen zurückzulegen haben, ebenfalls einen Mittelwert annehmen, und zwar für jede Wassertiefe und für jedes ausgesparte Volumen. Die durch die beiden Radien gegebene mittlere variable Entfernung ist $\frac{a+b}{2}$. Es ergibt sich nun das einfache Resultat, daß sich die Werte der Kolonnen 2 der Tabellen X bis XV, also die Prozentsätze der durch 1 mm Kupfer hindurchgegangenen Streustrahlenmengen umgekehrt verhalten, wie die Quadrate der soeben angegebenen mittleren Entfernungen nach dem Zentralstrahle. Die mittleren Weglängen für 0 cm Tiefe sind bei genauer Ausmessung der Felder: 5,5, 6,0, 6,4, und 6,8 cm für den großen Strahlungskegel und 3,75 und 4,2 cm für den kleinen. Die entsprechenden Entfernungen für die folgenden Wassertiefen lassen sich leicht berechnen.

Es gilt also allgemein:

$$\frac{p\,(a+b)^2}{2^2} = \left(\frac{a+b_1}{2}\right)^2 p_1,$$

wobei p die prozentuale Schwächung in irgendeiner Tiefe des Wassers und in der Entfernung vom Zentralstrahl $\frac{a+b}{2}$ ist, und p_1 die gesuchte prozentuale Schwächung in der gleichen Wassertiefe aber in der Entfernung $\frac{a+b_1}{2}$ vom Zentralstrahle ist. Für das ausgesparte Volumen 0 wird $b=0$ und die mittlere Entfernung gleich $\frac{a}{2}$.

In der folgenden Tabelle XVI befinden sich die aus den Tabellen X bis XV entnommenen Werte der prozentualen Durchgänge durch 1 mm Kupfer,

Tabelle XVI.

Tiefe in cm	X		XI		XII		XIII		XIV		XV	
	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.
0	21,0		17,8	17,7	15,6	15,5	13,7	13,7	25,2		20,0	20,2
2	19,8		16,9	16,7	14,5	14,7	12,9	13,0	24,6		19,2	19,6
4	19,8		16,9	16,7	14,5	14,7	12,9	13,0	24,1		18,7	19,2
6	21,0		17,8	17,7	15,6	15,5	13,7	13,7	24,8		19,8	19,7
8	21,5		18,6	18,1	16,2	15,8	14,5	14,1	25,6		20,8	20,4
10	22,0		19,1	18,8	16,6	16,2	15,3	14,4	26,7		21,3	21,3
12	22,4		19,6	18,8	17,2	16,5	16,1	14,6	27,0		21,8	21,5

wobei die Werte für die ausgesparten Volumina von 947,5 und 160 cm^3 als gegeben angenommen sind. Die mit Hilfe der angegebenen Gleichung berechneten Werte für das ausgesparte Volumen o befinden sich in der Tabelle XVII. Die über den einzelnen Kolonnen stehenden Zahlen sind die Nummern der Tabellen X bis XV.

Tabelle XVII.

Die für o cm^3 ausgespartes Volumen errechneten prozentualen Durchgänge durch 1 mm Kupfer für den großen und kleinen Strahlenkegel.

Tiefe	Proz.	Proz.
o cm	34,4	35,2
2	32,0	34,0
4	32,0	33,5
6	34,4	34,5
8	35,0	35,5
10	36,1	37,0
12	36,5	37,4

Die Übereinstimmung der beobachteten und errechneten Resultate der Tabelle XVI darf als genügend angesprochen werden und rechtfertigt somit die bereits angegebene Gesetzmäßigkeit. Die Tabelle XVII zeigt, daß die Qualität der Streustrahlung innerhalb des Zentralstrahles doch wesentlich hinter derjenigen des Primärstrahlenbündels zurückbleibt. Der in Tabelle I angegebenen mittleren Wellenlänge der Primärstrahlung von 0,1545 Å.-E. entspricht nach der Duaneschen Methode ein prozentualer Durchgang von 47,5 Proz. Wenn trotzdem die mittlere Wellenlänge bei Gegenwart von 5 bzw. 10 cm Wasserschicht 0,1700 Å.-E. nicht übersteigt, so ist dies dadurch zu erklären, daß entsprechend der Quantitätsverteilung der reinen Streustrahlung und der reinen Primärstrahlung sich die Qualität der Gesamtstrahlung auf einen mittleren Wert einstellt. Da man aus den vorliegenden Resultaten die Quantitäten und die Qualitäten der Strahlungen kennt, die in verschiedenen Wassertiefen des Zentralstrahles anzutreffen sind, so kann man daraus die effektive Wellenlänge der Gesamtstrahlung ohne weiteres feststellen. In der Tabelle XVIII ist dies für den großen Kegel und in Tabelle XIX für den kleineren Strahlenkegel geschehen.

Aus den beiden letzten Tabellen geht deutlich hervor, daß bei dem gesamt durchstrahlten Volumen die bessere Strahlenqualität dem kleineren Strahlenkegel zukommt. In größeren Tiefen des Wassers scheint sich ein gewisser Gleichgewichtszustand der Qualität herzustellen. Bei den beiden verwendeten Kegeln liegen die Stellen besserer Qualität unter der Oberfläche des Wassers bis zu ungefähr 3 cm.

Vergleicht man nun noch die Werte der Qualität der Tabelle XVIII (großer Kegel) für die Tiefen 5 und 10 cm mit den entsprechenden Werten der Tabelle I, so ergibt sich für die geringere Tiefe ein kleiner Unterschied in der Qualität zugunsten der Versuchsbedingung der Fig. 3. Es wurde aber bei der Beschreibung der Vorversuche bereits bemerkt, daß die zum

Tabelle XVIII.

Anteil der Primärstrahlen in Prozenten	Anteil der Sekundärstrahlen in Prozenten	Qualität der Primärstrahlen nach Duane	Qualität der Sekundärstrahlen nach Duane	Qualität der Gesamtstrahlen in Å.-E.	Tiefe in cm
100	50,1	47,5 Proz.	34,4 Proz.	0,1620	0
64	77,8	47,5 „	32,0 „	0,1690	2
41	76,8	47,5 „	32,0 „	0,1720	4
26,3	69,5	47,5 „	34,4 „	0,1700	6
17	57,0	47,5 „	35,0 „	0,1710	8
11	44,2	47,5 „	36,1 „	0,1700	10
7,1	36,6	47,5 „	36,5 „	0,1700	12

Tabelle XIX.

Anteil der Primärstrahlen in Prozenten	Anteil der Sekundärstrahlen in Prozenten	Qualität der Primärstrahlen nach Duane	Qualität der Sekundärstrahlen nach Duane	Qualität der Gesamtstrahlen in Å.-E.	Tiefe in cm
100	37,5	47,5 Proz.	35,2 Proz.	0,1600	0
64	58,6	47,5 „	34,0 „	0,1660	2
41	63,5	47,5 „	33,5 „	0,1700	4
26,3	56,3	47,5 „	34,5 „	0,1700	6
17	41,2	47,5 „	35,5 „	0,1700	8
11	35,2	47,5 „	37,0 „	0,1680	10
7,1	26,9	47,5 „	37,4 „	0,1680	12

Zentralstrahl entgegengesetzt verlaufende Streustrahlung nicht mitgemessen wurde. Gerade dieser Teil der Streustrahlung würde aber nach der Theorie von Compton und Debye die Qualität der Gesamtstrahlung noch etwas herabsetzen, was sich aus den Hauptversuchen auch tatsächlich ergibt. In den Tiefen für 10 cm herrscht bereits Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, die Streustrahlung einer Röntgen-Primärstrahlung, die durch ihre mittlere Wellenlänge definiert ist, im Wasser, getrennt von der Primärstrahlung, zu messen.

1. Es ergibt sich die Übereinstimmung der errechneten und der beobachteten Resultate zunächst in quantitativer Hinsicht.

2. Sowohl bei größeren wie bei kleineren Strahlenkegeln wird ein in ca. 1 cm Tiefe vorhandenes Energiemaximum bestätigt, das mit dem durchstrahlten Volumen zunimmt.

3. Für die Streustrahlung allein, innerhalb des Zentralstrahles, liegt dieses Maximum in ca. 3 cm Tiefe und scheint für größere ausgesparte Kegel (vgl. Fig. 4) näher an die Oberfläche zu rücken. Das Zusammenwirken der Primär- und der Streustrahlung verlegt das Maximum in ca. 1 cm Tiefe.

4. Die Logarithmen der von der Streustrahlung hervorgebrachten Ionisationsströme sind umgekehrt proportional zu den ausgesparten Volumina von ca. 1,0 Litern an. Die Durchbiegung der Kurven (vgl. Fig. 8) für 0 bis 1,0 Liter ausgesparten Volumens ist zu einem Teil auf die variierbare Lage der Kammer an der Oberfläche des Wassers zurückzuführen, zum anderen Teil auf die in Richtung des Primärstrahlenbündels fehlende Streustrahlung oberhalb des Wassers.

5. Die Qualitätsmessung nach der Methode von Duane ergab für die Streustrahlung ein Minimum an allen den Stellen, die ein Quantitätsmaximum aufwiesen. Die mittlere Wellenlänge der Streustrahlung innerhalb des Zentralstrahles bleibt erheblich hinter derjenigen der Primärstrahlung zurück (vgl. Tabelle XVII).

6. Ist für irgendein ausgespartes Volumen in irgendeiner Tiefe die Qualität der Streustrahlung innerhalb des Zentralstrahles bekannt, so kann man mit Hilfe einer einfachen, angegebenen Formel für irgendein anderes ausgespartes Volumen die neue Qualität in der gleichen Tiefe innerhalb des Zentralstrahles berechnen. Experiment und Rechnung ergeben Übereinstimmung. Für den Grenzfall eines ausgesparten Volumens von 0 cm^3 ergibt die Rechnung allein die Qualität.

7. Die Qualität der Gesamtstrahlung bleibt von ungefähr 4 cm Tiefe an konstant, bleibt aber für die in den Versuchen verwendete Primärstrahlung ca. 10 Proz. hinter dieser zurück.

Buenos Aires, 17. August 1927.

(Eingegangen 24. September 1927.)

Ein Verfahren zur exakten Bestimmung der Radiumemanation.

Von J. v. Weszelszky.

In einer früheren Nummer dieser Zeitschrift[1]) habe ich einen — auch den Anforderungen der Transportfähigkeit entsprechenden — Apparat zur Messung von *Ra Em* beschrieben. Die Ergebnisse der Messungen habe ich damals in el.-stat. Einheiten, bzw. — auf Vorschlag von Duane und Laborde — in mg *Ra* sec ausgedrückt. Nach allgemeinen und auch nach hiesigen Erfahrungen sind aber die so gewonnenen Angaben noch mit mancherlei Unsicherheiten behaftet, welche größtenteils durch die Schwierigkeiten, die elektrostatischen Konstanten der Apparatur genau zu ermitteln, bedingt sind. Diese — und andere — Schwierigkeiten suchte man durch das — seitdem allgemein angenommene — Verfahren von Curie zu vermeiden, wonach man die Emanationsapparate mittels Radiumnormallösungen eicht und zeitweise überprüft.

Indessen läßt diese Methode noch manches zu wünschen übrig; zunächst ist das Arbeiten mit Normallösungen insofern schwierig, als oft winzige Mengen *Ra*, wie es allgemein bekannt ist — besonders beim längeren Aufbewahren — sich aus den Lösungen abscheiden, dann aber nicht mehr gleichmäßig emanieren; außerdem aber wird die Bestimmung durch die vergleichenden Messungen sehr verlängert usw. In dem unten zu beschreibenden Verfahren werden diese Schwierigkeiten durch vermittelnde Messungen vermieden. Das Verfahren habe ich schon in meinem 1916 (in ungarischer Sprache) erschienenen Lehrbuche empfohlen; zu jener Zeit konnte ich aber aus verschiedenen Gründen nähere Untersuchungen darüber nicht anstellen, ob dasselbe in jeder Hinsicht den Anforderungen entspricht, und deshalb habe ich die Methode bisher in weiteren Kreisen nicht bekanntgemacht.

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß man die zu messende Emanation mit der γ-Strahlung eines, außerhalb des Apparates, an die Seitenwand desselben fest anlegbaren *Ra*-Präparates vergleicht. Das Wichtigste dabei ist

1) Physik. Zeitschr. 13. 240. 1912.

natürlich, daß das Präparat immer an dieselbe Stelle der Apparatur kommt und so immer der nämliche Teil seiner γ-Strahlung in das Innere des Ionisationsraumes gelangt (über die Sekundärstrahlung s. w. u.) Dieser Teil der Strahlung — der bei gegebenem Vergleichspräparat im allgemeinen von Apparat zu Apparat variieren wird — entspricht einer gewissen Menge Emanation, die man für den betreffenden Apparat ein für allemal bestimmt. Die äquivalente Menge Emanation — deren numerischer Wert mit Rücksicht auf die Bearbeitung der Messungen passend der Faktor des Apparates genannt werden kann — hängt offenbar nur von den geometrischen Konstanten des Ionisationsgefäßes, nicht aber von den leicht veränderlichen und schwer zu ermittelnden Konstanten der Elektrometereinrichtung ab.

Die Bestimmung des Faktors geschieht mit Normallösungen von (z. B. aus γ-Messung) bekannter Konzentration. Dabei kann man — dadurch, daß man mit frisch bereiteten und mit verhältnismäßig viel Barium versetzten Lösungen arbeitet —, die oben skizzierten Schwierigkeiten (im Laboratorium!) so gut wie gänzlich vermeiden; bei den Messungen mit dem einmal geeichten Apparat fallen natürlich derartige störende Momente prinzipiell weg. Ein anderer Vorteil des Verfahrens besteht in der schnelleren Ausführbarkeit der Messungen, da man die Vergleichsmessung in einigen Minuten durchführen kann. Außerdem bietet sich die Möglichkeit —, durch Messung der gesamten Ionisation von Emanation + Vergleichsstrahlung —, die Richtigkeit der gesondert mit der Emanation erhaltenen Angaben jedesmal zu kontrollieren. Es muß nämlich sein: $(\text{Vergleichsstrahlung})_{\text{gesondert}} + (\text{Emanation})_{\text{gesondert}} = (\text{Vergleichsstrahlung} + \text{Emanation})_{\text{zusammen}}$.

In bezug auf die Verläßlichkeit des Verfahrens war es nötig, zu untersuchen, ob nicht die sekundären und reflektierten γ-Strahlen bei den Vergleichsmessungen störende Wirkungen ausüben. Dies ist von Wichtigkeit bei der Untersuchung von Quellwässern an Ort und Stelle, also unter anderen räumlichen Bedingungen, als im Laboratorium, wo doch die Eichung des Apparates geschieht. Die diesbezüglichen sehr zahlreichen und mit der größten Sorgfalt gemachten Versuche ergaben nun, daß die Sekundärstrahlung bei einer Stärke des *Ra*-Präparates, wie die des Vergleichspräparates ist (s. w. u.), unter den gewöhnlichen Bedingungen (der Apparat direkt auf einem Tische und in nicht kleineren, als etwa 40—50 cm Entfernungen von den Zimmerwänden aufgestellt) keinen merklichen Effekt hat. Indem der Apparat an den verschiedensten Punkten des Tisches, oder in verschiedenen Entfernungen von der Wand aufgestellt wurde, konnten keine nach der Theorie erwartete Änderungen des Stromwertes[1]) beobachtet werden. Die Abweichungen waren keine einseitigen und überstiegen die gewöhnlichen Ablesungsfehler überhaupt nicht, welche aber z. B. neben den aus der Schöpfung von Quellwässern herrührenden Fehlern gar nicht in Betracht kommen.

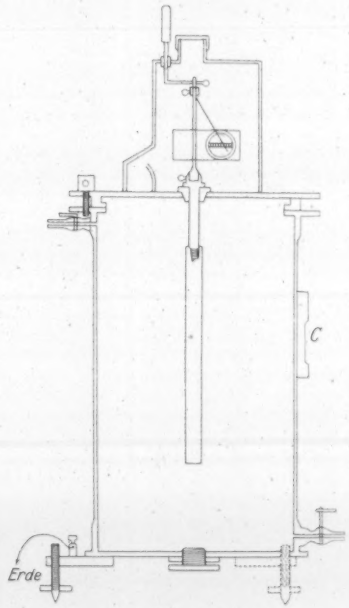


Fig. 1a.

Viel größer sind diejenigen Fehler, welche aus der ungleichmäßigen Verteilung des aktiven Niederschlages, oder — falls man mit Aluminiumblättchen arbeitet — aus der unregelmäßigen Bewegung der Folie herrühren. In bezug auf den ersten Umstand ist es am zweckmäßigsten, den Apparat vor dem Einlassen der Emanation bis zur Messung (also etwa 3 Stunden) unter konstanter Ladung zu halten. Die unregelmäßigen Sprünge in der Bewegung der Folie kann man ebenfalls dadurch vermeiden, daß man den Apparat überhaupt vor jeder Messung einige Zeit aufgeladen hält, wodurch die Folie eine regelmäßige Brechungslinie bekommt. —

1) St. Meyer, Lehrb. d. Rad. 227, 1916.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen will ich den hiesigen, auf Grund des obigen Prinzips konstruierten Apparatetypus — an meine vorher gemachte Veröffentlichung anknüpfend — beschreiben und seine Anwendungen im einzelnen darlegen.

Der Durchschnitt des Apparates ist aus der Fig. 1a, zu ersehen; die äußere Form und die nähere Beschreibung des Apparates selbst findet man in meiner zitierten Mitteilung. Seitdem wurde zwar auch die Apparatur modifiziert,

Fig. 1b.

dies kommt aber nicht wesentlich in Betracht; das Prinzip läßt sich auch im Falle eines Fadenelektrometers (z. B. des Wulffschen) anwenden, sofern die Apparatur mit einer genügend großen Ionisationskammer versehen ist, die luftdicht schließt und das Vakuum erträgt. Bei dem obigen Apparat hat der Ionisationszylinder einen Inhalt von etwa 8 Liter. An die Außenwand desselben ist ein Metallrahmen auf einer ca. 1 cm dicken Bleiplatte befestigt (*C* in der Fig.); in den Rahmen paßt die Messingbüchse mit dem *Ra*-Präparat hinein, die Seiten- und Daraufsicht der Büchse mit Rahmen ist in Fig. 1b in natürlicher Größe verzeichnet. Im Inneren der Büchse, mit Paraffin niedergedrückt, befindet sich das zum Etalon benutzte feste, *Ms Th*-freie *Ra*-Präparat (zu den hiesigen Apparaten etwa 0,2 mg) in dem eingeschmolzenen Glasröhrchen (*i*); das Röhrchen ist gleichfalls in Paraffin im Innenraum (*h*) der Büchse eingebettet. Der Rahmen mit Büchse wird bei den Messungen noch mit einem dicken Bleimantel umgeben, welcher ebenfalls an die Seitenwand des Apparates paßt. Der Mantel dient dazu, um die von den langlebigen Zerfallsprodukten des *Ra* herrührenden weichen γ- und durchdringenderen β-Strahlen zu absorbieren, damit dieselben nicht durch Reflexion in das Gefäß hineinkommen (unmittelbar können dieselben wegen der Bleiplatte *C* nicht hineingelangen).

Wie schon oben bemerkt, geschieht die Bestimmung des Faktors mittelst Normallösungen durch das bekannte Durchquirlungsverfahren von Curie; umgekehrt kann man die Methode zur Bestimmung des *Ra*-Gehaltes von Lösungen verschiedener Konzentration benutzen. Zur Durchquirlung der entsprechend verdünnten Lösungsproben gebrauche ich Glasgefäße von etwa 70—80 cm^3 Inhalt, deren Emanationsraum mit Quecksilber verschlossen ist. Bei den Dimensionen dieser Gefäße reicht ein Vakuum von etwa 60—65 cm in der Ionisationskammer vollständig aus, um die Emanation herüberzuführen und noch mit Luft reichlich nachzuspülen. Zwischen das Gefäß und den Ionisationszylinder schaltet man zwei Röhrchen mit Watte, bzw. mit $CaCl_2$.

Zur Illustrierung mögen folgende Beispiele angeführt werden. Bei der Eichung eines der Apparate wurde unter anderm eine Normallösung in Gebrauch genommen, die $10{,}97 \cdot 10^{-6}$ mg *Ra* enthielt. Die daraus in genau 24 Stunden entwickelte Emanationsmenge beträgt[1]):

$$10{,}97 \cdot 0{,}16636 \cdot 10^{-6} \text{ m Curie.}^{2})$$

Infolge der natürlichen Leitfähigkeit von Luft ging die Folie an 80 Skalenteilen in 2837 Sekunden vorbei; die durch γ-Strahlen des Etalons verursachte Ionisation entsprach (im nämlichen Skalenteil) einer Fallzeit von 174,6 Sekunden (I.) (Mittel aus 10 Ablesungen), die obige $3 \cdot 32221 \cdot 10^{-6}$ m Curie Emanation bewirkte (drei Stunden nach dem Einlassen in den Apparat) die nämliche Entladung in 96,3 Sekunden (II.), endlich die Emanation zusammen mit dem Etalon in 63,5 Sekunden.

1) Zeitschr. f. Phys. **5**, 375, 1921.

2) Nach neueren Daten (St. Meyer, Lehrb. d. Rad. 419, 1927):

$$10{,}97 \cdot 0{,}1657 \cdot 10{-}6 \text{ m Curie.}$$

Aus I. und II. ergibt sich der Faktor zu:

$$\frac{\frac{1}{174{,}6}-\frac{1}{2837}}{\frac{1}{96{,}3}-\frac{1}{2837}}\cdot 3{,}32221\cdot 10^{-6}=1{,}780\cdot 10^{-6};$$

aus I. und III. zu:

$$\frac{\frac{1}{174{,}6}-\frac{1}{2837}}{\frac{1}{63{,}5}-\frac{1}{2837}-\left(\frac{1}{174{,}6}-\frac{1}{2837}\right)}\cdot 3{,}32221\cdot 10^{-6}=1{,}782\cdot 10^{-6};$$

aus II. und III. zu:

$$\frac{\frac{1}{63{,}5}-\frac{1}{2837}-\left(\frac{1}{96{,}3}-\frac{1}{2837}\right)}{\frac{1}{96{,}3}-\frac{1}{2837}}\cdot 3{,}32221\cdot 10^{-6}=1{,}776\cdot 10^{-6}.$$

Mittelwert $= 1{,}779\cdot 10^{-6} \pm 0{,}17$ Proz.

Mit dem gleichen Apparat wurde eine *Ra*-Lösung bestimmt, deren *Ra*-Gehalt aus vorherigen γ-Messungen zu $15{,}70\cdot 10^{-6}$ mg berechnet worden war. Die Aktivität der γ-Strahlung des Etalons (in den obigen Einheiten) wurde jetzt gefunden zu:

$\frac{1}{178}-\frac{1}{3421}=53{,}257\cdot 10^{-4}$, ($\frac{1}{3421}$ = natürliche Streuung), die der aus obiger Lösung in genau 24 Stunden entwickelten Emanation (drei Stunden nach dem Einlassen) zu: $\frac{1}{122{,}2}-\frac{1}{3421}=78{,}910\cdot 10^{-4}$, endlich die von Etalon + Emanation zusammen zu: $\frac{1}{74{,}4}-\frac{1}{3421}=131{,}486\cdot 10^{-4}$.

Aus den beiden ersteren Daten berechnet sich die *Ra*-Menge zu:

$$\frac{1}{0{,}16636}\cdot 1{,}779\cdot\frac{78{,}910}{53{,}257}\cdot 10^{-6}=15{,}84\cdot 10^{-6}\text{ mg};$$

aus der I. und III. zu:

$$\frac{1}{0{,}16636}\cdot 1{,}779\cdot\frac{131{,}486-53{,}257}{53{,}257}\cdot 10^{-6}=15{,}71\cdot 10^{-6}\text{ mg};$$

endlich aus der II. und III. zu:

$$\frac{1}{0{,}16636}\cdot 1{,}779\cdot\frac{78{,}910}{131{,}486-78{,}910}\cdot 10^{-6}=15{,}90\cdot 10^{-6}\text{ mg}.$$

Mittelwert $= 15{,}82\cdot 10^{-6} \pm 0{,}5$ Proz.

Bei der Untersuchung der Radioaktivität von Quellwässern bietet die Probenentnahme — worauf ich in meiner früheren Arbeit hingewiesen habe — manche Schwierigkeiten; dort habe ich auch ein zum Schöpfen dienendes Gefäß beschrieben. Gegenwärtig bediene ich mich hierzu kalibrierter Zylinder von etwa 2,5 Liter Inhalt; die Skizze ist in der Fig. 2 (B) angegeben. Die Einbringung des Wassers ins Gefäß geschieht mittels Vakuums (etwa 50—60 cm, hergestellt mit einer Handpumpe, die im Transportkasten leicht untergebracht werden kann) bis etwa $^2/_3$ des Gesamtvolumens. Nun werden die Hähne verschlossen und das Wasser mit der darüber befindlichen Luft kräftig durchgeschüttelt. Unmittelbar darauf liest man die Temperatur am Thermometer (T) ab (um mit dem zugehörigen Verteilungskoeffizienten rechnen zu können) und führt die emanationshaltige Luft in die Ionisationskammer über. Dies geschah früher mit Luftumspülen, ich habe es aber für zweckmäßiger gefunden, die Emanation mit kaltem Wasser, bzw. mit einer Lösung von größerer Dichte, als die des Quellwassers überzudrängen. Die Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Durch Heben der Deville-Flasche (A) wird das Quellwasser und die darüber befindliche emanationshaltige Luft nach oben gedrängt; sobald das Wasser bis zum Boden des Gefäßchens (C) gelangt, wird der Hahn I. um-

gedreht (in die Stellung II.) und das Verbindungsrohr mit Luft reichlich nachgespült. *D* ist ein mit $CaCl_2$ gefülltes Rohr.

Will man Proben aus größeren Tiefen schöpfen, so ist es manchmal unmöglich, mit Gummischläuchen zu arbeiten, da dieselben mit

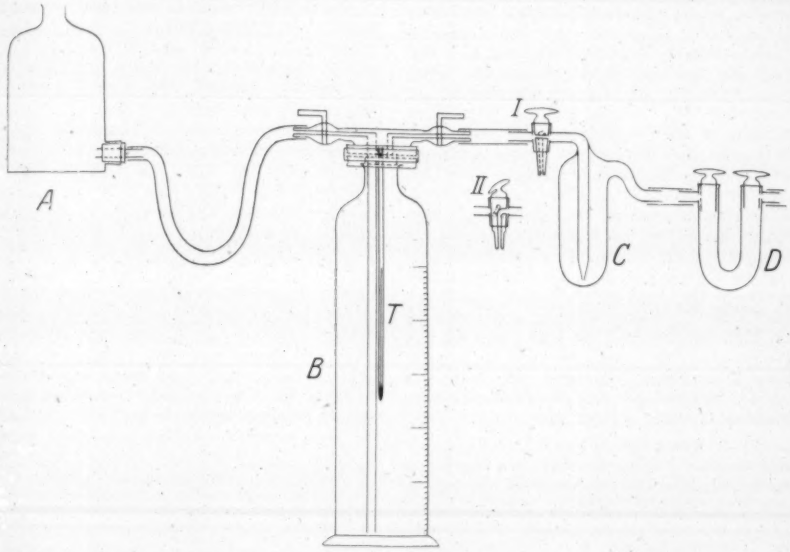


Fig. 2.

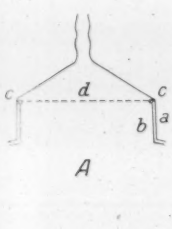


Fig. 3 A.

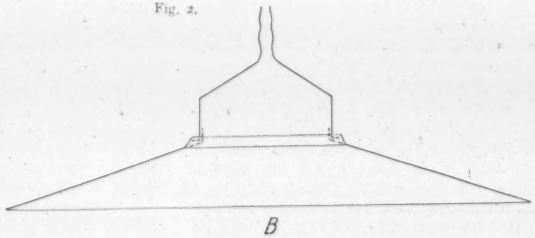


Fig. 3 B.

Schlamm verstopft werden. In solchen Fällen bediene ich mich einer einfachen Einrichtung von der in Fig. 3a angegebenen Form. In die zylindrische Verlängerung (*a*) des Metalltrichters paßt der innere Zylinder (*b*) dicht hinein und hält den Ring (*c*) mit dem Leinwand- oder Seidengewebe (*d*) fest. Dieselbe Einrichtung kann man auch zur Entnahme von Gasproben benutzen. Hat man aber die Gase auf einer größeren Wasseroberfläche anzusammeln, so befestigt man an den Zylinder (*a*) einen flachen Trichter von größerem Durchmesser, etwa auf die Weise, wie in der Fig. 3b angegeben ist.

Ich will noch bemerken, daß in Ungarn mehrere, in Jugoslawien ein Apparat des obigen Typus im Gebrauche sind, deren Eichung im hiesigen, unter meiner Leitung stehenden Laboratorium geschah. Es bietet aber natürlich keine Schwierigkeit, die Kalibrierung auch in anderen Instituten auszuführen.

Budapest, Radiologisches Institut der Kgl. ung. Pázmány Péter-Universität.

(Eingegangen am 24. September 1927.)

Das Trägheitsmoment eines Vierecks.

Von Dr. Rehfeld.

Das Prinzip der geometrischen Verwandtschaft kann mit Vorteil bei der Bestimmung der Trägheitsmomente (T.M.) von geometrischen Gebilden benutzt werden, die eine Zerlegung in mehrere untereinander kongruente und dem gegebenen Gebilde ähnliche Teile gestatten, weil in diesem Falle die Resultate in ganz elementarer Weise, ohne Benutzung der Infinitesimalrechnung gefunden werden. Zehme hat mit Hilfe dieses Prinzips in dem Programm der Gewerbeschule in Hagen (1858) die T.M. der Strecke, des Rechtecks und des Reckteckers abgeleitet. Ein Auszug dieser Arbeit ist abgedruckt in der Zeitschrift für Mathematik und Physik Nr. 4, 1859. Später hat Schell in seiner „Theorie der Bewegung und der Kräfte 1870" das Prinzip bei der Berechnung des T.M. des Parallelogramms verwandt. Im Archiv der Mathematik und Physik 1898 habe ich dieselbe Methode zur Bestimmung der T.M. des Dreiecks, des dreiseitigen schiefen Prismas und der dreiseitigen Pyramide benutzt. Diese kleine Arbeit soll zeigen, wie das Prinzip bei der Bestimmung des allgemeinen Vierecks fruchtbar gemacht werden kann.

Die Zerlegung dieser Figur $ABCD$ in mehrere untereinander kongruente und dem gegebenen Viereck ähnliche Teile, ist, wenn die Teile nebeneinanderliegend die Fläche des Vierecks lückenlos ausfüllen sollen, nicht möglich. Wohl führen die Verbindungslinien der Diagonalenmittelpunkte: J und K mit den Seitenmittelpunkten: E, F, G und H zu 3 kongruenten, dem Hauptviereck nach dem Verhältnis 1 : 2 ähnlichen Untervierecken: $AEKH$, $BFJE$, $CGKF$, aber mit der geteilten Restfläche, die aus dem Parallelogramm $DHKG$ und aus 2 auf der gleichen Seite JK stehenden Dreiecken KJE und KJF besteht, war nichts zu beginnen, wenn man sich bemühte, das T.M. des Vierecks für eine Schwerpunktsachse zu bestimmen. Nimmt man aber als Momentenachse die Achse durch den Schnittpunkt W der Mittellinien durch die Mitten der Gegenseiten und Diagonalen: EG, FH, JK des Vierecks, so erkennt man, daß das T.M. der geteilten Fläche für die Achse durch W durch das T.M. des Unterviereck $DHJG$ ersetzt werden kann, weil eben für diese Achse die T.M. der Dreiecke KJE und KJF den T.M. der Dreiecke KJG und KJH gleichwertig sind. So ist freilich nur für die Achse durch W die Ersetzung des T.M. des Vierecks $ABCD$ durch 4 kongruente Unterviereck, die dem Hauptviereck nach dem Verhältnis 1 : 2 ähnlich sind, gewonnen.

Die den Punkten W und S im Hauptviereck entsprechenden Punkte in den kleinen Vierecken liegen in den Mittelpunkten der Verbindungslinien der Punkte W und S mit den Ecken des Hauptvierecks. Sie sollen auf WA und SA mit W_1 und S_1, auf WB und SB mit W_2 und S_2 usw. bezeichnet werden. Bezogen auf die Momentenachse h_w durch W, die zu der Ebene des Vierecks zunächst senkrecht stehen soll, ist nun das T.M. des Vierecks $ABCD$: T_w gleich der Summe der T.M. der 4 Unterviereck. Werden diese mit t_1, t_2, t_3, t_4 bezeichnet, so besteht:

$$T_w = t_1 + t_2 + t_3 + t_4.$$

Geht man nun in den Unterviereck von der Momentenachse durch W zu den zu ihr parallelen Achsen durch $S_1 S_2 \cdots$ und durch $W_1 W_2 \cdots$ über, und bezeichnet man diese T.M. durch $t_{s1}, t_{s2} \cdots t_{w1}, t_{w2} \cdots$, so erhält man bei Anwendung des Huyghenschen Momentensatzes, weil die Teilvierecke den vierten Teil der Masse M des Hauptvierecks enthalten, die Beziehungen:

$$t_1 = t_{s1} + \frac{M}{4} WS_1^2 = t_{w1} - \frac{M}{4} S_1 W_1^2 + \frac{M}{4} WS_1^2.$$

Da aber T_w und t_{w_1} T.M. des Hauptvierecks und des ihm nach dem Verhältnis 1 : 2 ähnlichen Unterviereck bezogen auf gleichliegende Achsen durch W und W_1 sind, besteht wegen der geometrischen Verwandtschaft der Figuren die Beziehung:

$$T_w : t_{w_1} = \Sigma M r^2 : \Sigma \frac{M}{4} \left(\frac{r}{2}\right)^2 = 16 : 1,$$

so daß

$$t_1 = \frac{1}{16} T_w - \frac{M}{4} S_1 W_1^2 + \frac{M}{4} WS_1^2$$

ist. Beachtet man ferner, daß $S_1 W_1 = \frac{1}{2} SW$ und für das Dreieck WAS die Beziehung gilt:

$$\overline{WS_1}^2 = \frac{1}{2} AW^2 + \frac{1}{2} SW^2 - \frac{1}{4} AS^2,$$

so wird:

$$t_1 = \frac{1}{16} T_w - \frac{M}{16} SW^2 + \frac{M}{8} AW^2 + \frac{M}{8} SW^2 - \frac{M}{16} AS^2$$

$$= \frac{1}{16} T_w + \frac{M}{16} SW^2 + \frac{M}{8} AW^2 - \frac{M}{16} AS^2$$

Entsprechende Beziehungen bestehen für t_2, t_3, t_4, woraus durch Addition folgt:

$$T_w = \frac{1}{4} T_w + \frac{M}{4} \overline{SW}^2 + \frac{M}{8} \Sigma \overline{AW}^2 - \frac{M}{16} \Sigma \overline{AS}^2$$
$$= \frac{M}{6} \Sigma \overline{AW}^2 - \frac{M}{12} \Sigma \overline{AS}^2 + \frac{M}{3} \overline{SW}^2,$$

wobei die Summation auf die entsprechenden Strecken der 4 Untervierecke ausgedehnt wird. Nun bestehen aber für das Viereck $ABCD$ die Beziehungen:

$$\overline{AS}^2 + \overline{BS}^2 + \overline{CS}^2 + \overline{DS}^2 = \overline{AE}^2 + \overline{BE}^2 + 2\overline{ES}^2 + \overline{CG}^2 + \overline{DG}^2 + 2\overline{GS}^2$$
$$= \overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 - 2\overline{EW}^2 + 2\overline{ES}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2 - 2\overline{GW}^2 + 2\overline{GS}^2$$
$$= \overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2 - 2\overline{EW}^2 - 2\overline{GW}^2 + 2\overline{EW}^2 + 2\overline{GW}^2 + 4\overline{SW}^2$$
$$= \overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2 + 4\overline{SW}^2,$$

so daß:

$$T_w = \frac{M}{6} \Sigma \overline{AW}^2 - \frac{M}{12} \Sigma \overline{AW}^2 - \frac{M}{3} \overline{SW}^2 + \frac{M}{3} \overline{SW}^2$$
$$= \frac{M}{12} (\overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2)$$

wird.

Zwischen den Seiten und Diagonalen des Vierecks einerseits, und den Verbindungslinien der Eckpunkte des Vierecks, der Seiten- und Diagonalen-Mittelpunkte mit dem Schnittpunkt der Mittellinien des Vierecks andererseits, bestehen folgende Beziehungen:

$$\overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 = 2\overline{EW}^2 + \frac{1}{2}\overline{AB}^2,$$
$$\overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 = 2\overline{FW}^2 + \frac{1}{2}\overline{BC}^2,$$
$$\overline{CW}^2 + \overline{DW}^2 = 2\overline{GW}^2 + \frac{1}{2}\overline{CD}^2,$$
$$\overline{DW}^2 + \overline{AW}^2 = 2\overline{HW}^2 + \frac{1}{2}\overline{DA}^2,$$

$$2(\overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2) = 2(\overline{EW}^2 + \overline{FW}^2 + \overline{GW}^2 + \overline{HW}^2) + \frac{1}{2}(\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2 + \overline{CD}^2 + \overline{DA}^2).$$

Da nun in dem Parallelogramm $EFGH$:

$$\overline{EW}^2 + \overline{FW}^2 + \overline{GW}^2 + \overline{HW}^2 = \overline{EF}^2 + \overline{FG}^2 = \frac{1}{4}(\overline{AC}^2 + \overline{BD}^2)$$

ist, so ergibt sich:

$$\overline{AW}^2 + \overline{BW}^2 + \overline{CW}^2 + \overline{DW}^2 = \frac{1}{4}(\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2 + \overline{CD}^2 + \overline{DA}^2 + \overline{AC}^2 + \overline{BD}^2).$$

In ähnlicher Weise wird abgeleitet:

$$\overline{EW}^2 + \overline{FW}^2 + \overline{GW}^2 + \overline{HW}^2 + \overline{JW}^2 + \overline{KW}^2 = \frac{1}{8}(\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2 + \overline{CD}^2 + \overline{DA}^2 + \overline{AC}^2 + \overline{BD}^2).$$

Mit Benutzung dieser Beziehungen nimmt T_w die Werte an:

$$T_w = \frac{M}{48}(\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2 + \overline{CD}^2 + \overline{DA}^2 + \overline{AC}^2 + \overline{BD}^2)$$
$$= \frac{M}{6}(\overline{EW}^2 + \overline{FW}^2 + \overline{GW}^2 + \overline{HW}^2 + \overline{JW}^2 + \overline{KW}^2).$$

Hieraus gehen folgende Sätze hervor:

Das T.M. eines Vierecks für eine Momentenachse h_w senkrecht zur Ebene des Vierecks durch den Schnittpunkt seiner Mittellinien ist gleich der Masse des Vierecks multipliziert mit dem 48. Teil der Quadratensumme über den Seiten und Diagonalen, oder gleich der Masse multipliziert mit dem 6. Teil der Quadratensumme über den halben Mittellinien.

Das T.M. des Vierecks für die Momentenachse h_w kann ersetzt werden durch das T.M. der 4 Eckpunkte, wenn jeder mit $^1/_{12}$ der Masse

des Vierecks belastet wird, oder durch das T.M. der 6 Halbierungspunkte der Seiten und der Diagonalen, wenn jeder dieser 6 Punkte $^1/_6$ der Masse des Vierecks trägt.

Dieses zunächst für die zur Ebene des Vierecks senkrecht stehende Achse h_w gewonnene Resultat, läßt sich für jede zur Ebene des Vierecks schräg stehende Achse verallgemeinern. Denn projiziert man das Viereck $ABCD$ auf eine zu h_w senkrecht stehende Ebene und legt der Projektion $abcd$ die Masse des Vierecks $ABCD$ bei, so gibt:

$$T_w = \frac{M}{12}(\overline{aw}^2 + \overline{bw}^2 + \overline{cw}^2 + \overline{dw}^2)$$

einmal das T.M. für das projizierte Viereck $abcd$ mit der Masse M für die zu seiner Ebene senkrecht stehende Achse h_w an, sodann aber auch das T.M. für das Viereck $ABCD$ bezüglich der zu seiner Ebene schief stehenden Achse h_w. An Stelle der Strecken AW, $BW\cdots$ des Hauptvierecks treten bei schräg stehender Achse die Projektionen $\overline{aw}$, $\overline{bw}\cdots$ auf eine zu h_w senkrecht

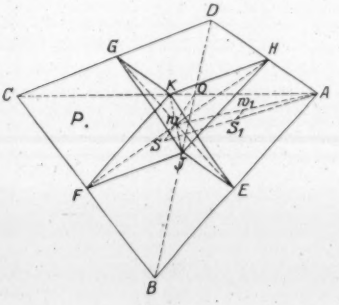


Fig. 1.

stehende Ebene, die ja den Abständen der Ecken A, B, C, D zu der Drehachse h_w gleichkommen. Fällt die Drehachse h_w in die Ebene des Vierecks selbst, so gilt auch:

$$T_w = \frac{M}{12}(\overline{aw}^2 + \overline{bw}^2 + \overline{cw}^2 + \overline{dw}^2),$$

wenn $\overline{aw}$, $\overline{bw}\cdots$ die Abstände der Ecken des Vierecks von der Drehachse, oder die Projektionen der Strecken AW, $BW\cdots$ auf eine zu h_w senkrechte Ebene angeben.

Ebenso gelten für jede Lage der Drehachse h_w zu der Ebene des Vierecks $ABCD$ die Formeln für die T.M. bezüglich einer Achse durch den Schnittpunkt der Mittellinien:

$$T_w = \frac{M}{48}(\overline{ab}^2 + \overline{bc}^2 + \overline{cd}^2 + \overline{da}^2 + \overline{ac}^2 + \overline{bd}^2)$$
$$= \frac{M}{6}(\overline{ew}^2 + \overline{fw}^2 + \overline{gw}^2 + \overline{hw}^2 + \overline{iw}^2 + \overline{kw}^2).$$

Soll das T.M. des Vierecks für eine zu h_w parallele Schwerpunktsachse h_s berechnet werden, so wird nach dem Satz von Huyghens:

$$T_s = T_w - M\overline{sw}^2,$$

worin sw den Abstand der Momentenachsen, oder die Projektion von SW auf eine zur Momentenachse senkrechte Ebene angibt.

Mit Beachtung der oben angegebenen Beziehungen, die auch für die Projektion gelten, wird

$$T_s = \frac{M}{12}(\overline{as}^2 + \overline{bs}^2 + \overline{cs}^2 + \overline{ds}^2 - 4\overline{sw}^2) - M\overline{sw}^2$$

oder da $sw = \frac{1}{4}\,os$

$$T_s = \frac{M}{12}(\overline{as}^2 + \overline{bs}^2 + \overline{cs}^2 + \overline{ds}^2 - \overline{os}^2).^{1})$$

Ist P ein beliebiger Punkt in der Ebene des Vierecks, so wird

$$T_p = T_s + M\overline{sp}^2 = T_w - M\overline{sw}^2 + M\overline{sp}^2$$
$$= \frac{M}{12}(\overline{aw}^2 + \overline{bw}^2 + \overline{cw}^2 + \overline{dw} + 4\overline{wp}^2)$$
$$- \frac{M}{3}\overline{wp}^2 - M\overline{sw}^2 + M\overline{sp}^2.$$

Nun besteht für P, wie oben für S bewiesen, die Beziehung, die auch für die Projektion richtig bleibt:

$$\overline{ap}^2 + \overline{bp}^2 + \overline{cp}^2 + \overline{dp}^2$$
$$= \overline{aw}^2 + \overline{bw}^2 + \overline{cw} + \overline{dw}^2 + 4\overline{wp}^2,$$

so daß wird

$$T_p = \frac{M}{12}(\overline{ap}^2 + \overline{bp}^2 + \overline{cp}^2 + \overline{dp})$$
$$- \frac{M}{3}\overline{wp}^2 - M\overline{sw}^2 + M\overline{sp}^2.$$

Betrachtet man nun das Dreieck OPS mit der Transversalen WP, welche OS in W nach nach dem Verhältnis $OW : WS = 3 : 1$ teilt, so findet man für die Projektion, wenn der spitze Winkel zwischen wp und os mit α bezeichnet wird:

$$\overline{op}^2 = 9\overline{sw}^2 + \overline{wp}^2 - 6\overline{sw}\cdot\overline{wp}\cdot\cos(180 - \alpha) \quad 1$$
$$\overline{sp}^2 = \overline{sw}^2 + \overline{wp}^2 - 2\overline{sw}\cdot\overline{wp}\cos\alpha \quad 3$$

woraus durch Addition folgt:

$$\overline{op}^2 + 3\overline{sp}^2 = 12\overline{sw}^2 + 4\overline{wp}^2$$
$$\overline{sw}^2 = \frac{\overline{op}^2 + 3\overline{sp}^2 - 4\overline{wp}^2}{12}$$

1) Dieses Resultat wird schon von Schell, Theorie der Bewegung und der Kräfte, angegeben.

wird dieser Wert in T_p eingesetzt, so kommt:

$$T_p = \frac{M}{12}(\overline{ap^2} + \overline{bp^2} + \overline{cp^2} + \overline{dp^2}) - \frac{M}{12}\overline{op^2} + \frac{3}{4}M\overline{sp^2}.$$

Da nun der Schwerpunkt der 6 Punkte A, B, C, D, O, S mit dem Schwerpunkt S des Vierecks zusammenfällt, auch die Gesamtmasse der 6 Punkte M ist, so gilt:

Das T. M. des Vierecks kann für jede Achse ersetzt werden durch ein System von 6 Punkten, wenn die 4 Eckpunkte mit je $^1/_{12}$, der Schwerpunkt mit $^3/_4$ und der Diagonalenschnittpunkt mit $(-^1/_{12})$ belastet wird.

Geht man von

$$T_s = \frac{M}{6}(\overline{ew^2} + \overline{fw^2} + \overline{gw^2} + \overline{hw^2} + \overline{iw^2} + \overline{kw^2})$$

aus, so findet man durch eine ähnliche Betrachtung:

$$T_p = \frac{M}{6}(\overline{ep^2} + \overline{fp^2} + \overline{gp^2} + \overline{hp^2} + \overline{ip^2} + \overline{kp^2}) - \frac{M}{12}\overline{op^2} - \frac{2}{3}M\overline{wp^2} + \frac{3}{4}M\overline{sp^2}.$$

Das T.M. eines Vierecks kann durch 9 Punkte ersetzt werden, wenn die Seiten- und Diagonalenmittelpunkte je $^1/_6$, der Schwerpunkt $^3/_4$, der Diagonalenschnittpunkt $(-^1/_{12})$ und der Schnittpunkt der Mittellinien $(-^2/_3)$ der Viereckmaße tragen.

(Eingegangen 14. Mai 1927.)

Zur elektrischen Leitfähigkeit des Siliziums.

Von H. J. Seemann.

Der spezifische elektrische Widerstand der Metalle steigt bekanntlich nahezu proportional der absoluten Temperatur an.

In der Literatur werden als Ausnahmen angegeben und daher den variabeln oder Halbleitern[1]) (mit bei Zimmertemperatur negativem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes) zugezählt: Silizium, Titan, Zirkon. — Kohlenstoff in der Graphitform zählt seit der Untersuchung von E. Ryschkewitsch[2]) nicht mehr zu diesen Ausnahmen. Ryschkewitsch konnte nachweisen, daß Graphit-Einkristalle genau wie die normalen Metalle einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes besitzen; ferner zeigten diese Graphitkristalle gegenüber der gewöhnlichen (polykristallinen) Kohle eine Leitfähigkeit, die die des Quecksilbers übersteigt. (Vgl. hierzu weiter unten.)

B. Gudden[1]) hat vor drei Jahren die Ansicht vertreten, daß auch bei den anderen genannten Ausnahmen der negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes nur durch Oberflächenschichten (isolierende Oxydhäute der genannten Metalle) verursacht wird und nichts mit dem eigentlichen Leitungsmechanismus im einheitlichen Kristallgitter zu tun hat. Vorliegende Untersuchung sollte diese Frage für Silizium klären.

Zunächst wurde versucht, durch induktive Heizung gleicher, verschieden temperierter Siliziummengen und Beobachtung der dabei eintretenden ungleichen Erwärmung auf differentialthermoelektrischem Wege das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten zu entscheiden. Leider führte diese Methode, die den Vorteil hat, daß man kein homogenes Material benötigt, zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Es blieb somit nur noch der auch von Ryschkewitsch eingeschlagene Weg übrig[2]), durch potentiometrische Messung des Widerstandes von Silizium-Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen den wahren Temperaturkoeffizienten dieses Metalles zu ermitteln, obwohl die Methode möglichst homogenes Material voraussetzt und daher bei Beginn der Untersuchungen zunächst zurückgestellt wurde.

Aus einer Sendung von je 100 g nadelförmig kristallisierten Siliziums, die wir dem Entgegenkommen der Firmen E. de Haën in Seelze und Schuchardt in Görlitz verdanken, wurde unter der Lupe eine größere Anzahl von leidlich einheitlich aussehenden Kristallen ausgesucht. Die Länge eines solchen Kristalles betrug 1,5 bis 2,5 mm, die Kantenlänge im Querschnitt, die mitunter über die ganze Länge des Kristalles ziemlich schwankte, ungefähr 0,2 bis 0,5 mm. Infolge der außerordentlichen Brüchigkeit gelang die Montierung[3]) auf der Meßanordnung nur bei einem Bruchteil der ausgesuchten Kristalle. An diesen konnten die nachstehenden Messungen durchgeführt werden.

Die Kristalle lagen auf einer Bernsteinscheibe und waren zwischen federnden Messingbügeln

1) Vgl. unter anderem R. Seeliger, Elektronentheorie der Metalle. Enzyklop. der mathematischen Wissenschaften 5. 826, 1921.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 474, 1923.

1) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 143, 1924.

2) Als dritte für die vorliegende Frage in Betracht kommende Methode ist noch die der Schwingungs-Dämpfung im Magnetfeld zu erwähnen. B. Gudden hat mit dieser Methode ältere Versuche ausgeführt, die jedoch wegen der bedenklichen ferromagnetischen Verunreinigungen aufgegeben wurden.

3) Bei der Montierung der winzigen Kriställchen wurde ich öfters von Herrn Oberwerkführer Keller unterstützt, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

eingeklemmt, die als Stromzuführungen dienten. An zwei Stellen waren in einem Abstand von gewöhnlich 1 mm Platindrähtchen quer über den Kristall gespannt, an denen die Spannung abgenommen wurde. Letztere wurde durch eine Spannung von gewöhnlich $2 \cdot 10^{-4}$ Volt kompensiert, wodurch Übergangswiderstände umgangen wurden. Dabei ist das Produkt $i \cdot w$ (i Stromstärke im Kristall, w Widerstand des Kristallstücks, das im Kompensationskreis liegt) gleich der kompensierenden Spannung e. Für die Stromstärke i ergaben sich Werte zwischen 10 und 30 Milliampere, sie blieb während der Messung hinreichend konstant. Bei Wahl dieser Stromstärken war weder eine Temperatursteigerung durch Joulesche Wärme zu befürchten, noch traten die bei höheren Stromstärken an Silizium bekannten stoßartigen Stromschwankungen auf.

Die Messung geschah in der Weise, daß bei Anschalten einer bestimmten Kompensationsspannung durch Regulierung der Stromstärke i kompensiert wurde, und zwar wurde die Ruhelage des Galvanometers jedesmal von beiden Seiten (entsprechend fallenden und steigenden Stromstärken i) eingestellt. Die Empfindlichkeit der Einstellung betrug etwa 2 Proz. der Stromstärke i.

Die Widerstände von zehn Kristallen wurden bei Zimmertemperatur (w_t) und bei — 80° C (feste Kohlensäure in Äther), z. T. bei — 180° C (flüssige Luft) (w_0) gemessen. Von Messungen bei höheren Temperaturen wurde Abstand genommen, da diese eine andere Montierung der Kristalle wegen der thermischen Ausdehnungsverhältnisse erfordert hätte.

Sämtliche Kristalle zeigten eindeutig bei der tieferen Temperatur einen kleineren Widerstand als bei der höheren; beide Widerstandswerte fanden sich bei Wiederholung des Versuchs in nahezu der gleichen Größe wieder; traten Schwankungen ein, so blieb doch das Widerstandsverhältnis nahezu das gleiche. Nachstehend sind die aus den Messungen berechneten mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{w_0} \cdot \frac{w_t - w_0}{t - t_0}$$

zusammengestellt.

Kristall	α
1	+ 0,0019
2	+ 0,0023
3	+ 0,0016
4	+ 0,0023
5	+ 0,0012
6	+ 0,0011
7	+ 0,0033
8	+ 0,002
9	+ 0,0017
10	+ 0,0037

Die gefundenen Werte für α sind nicht nur sämtlich positiv, sondern nähern sich in einzelnen Fällen sogar bis auf wenige Prozent dem der normalen Metalle (0,004). Dieser Befund stützt durchaus die an sich naheliegende Annahme, daß man es in den untersuchten Fällen noch immer nicht mit reinen, einheitlichen Kristallen zu tun hat. Es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, daß einheitliche, reine Siliziumkristalle den Temperaturkoeffizienten der reinen Metalle zeigen.

Eine notwendige Folge davon, daß negativer Temperaturkoeffizient durch Grenzschichten verursacht wird, ist die Forderung, daß positiver Temperaturkoeffizient einen kleineren spezifischen Widerstand ergeben muß. Leider gestattete die Unvollkommenheit der untersuchten Kristalle (nicht berechenbarer Querschnitt usw.) keine genaue Angabe der spezifischen Widerstände. Immerhin ergeben die Messungen als obere Grenze des spezifischen Widerstandes (bei Annahme größtmöglicher Querschnitte) Werte zwischen 0,3 und $1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte liegen um rund zwei Zehnerpotenzen unter dem Wert $89{,}5 \cdot 10^{-3}$, den J. Koenigsberger und K. Schilling[1]) im Jahre 1908 aus ihren Messungen an polykristallinem Material erhalten haben. — Erwähnt sei noch, daß ältere unveröffentlichte Versuche von B. Gudden an vakuumgeschmolzenem Silizium schon das Fehlen eines negativen Temperaturkoeffizienten ergeben hatten.

Wenn auch die vorstehend mitgeteilten Untersuchungsergebnisse wegen der Unvollkommenheit des Materials nur als qualitative anzusprechen sind, so ist doch als eindeutiges Ergebnis die Tatsache zu bemerken, daß Silizium-Kristalle einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes haben. Damit scheidet Silizium ebenso wie Graphit aus der Reihe der variabeln Leiter aus und schließt sich auch hinsichtlich seines elektrischen Verhaltens an die übrigen Metalle an.

Als Folgerung ergibt sich, daß an dem gleichen Verhalten von Einkristallen der anderen zu den variabeln Leitern noch gerechneten Elemente Titan und Zirkon kaum mehr zu zweifeln ist, denn die Oxyde dieser Elemente sind wie die des Siliziums und Graphits gute Isolatoren, die im polykristallinen Material die wahre Natur des Leitungsvorganges verdecken.

Herrn Prof. B. Gudden, auf dessen Anregung hin die vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

1) Physik. Zeitschr. **9**, 347, 1908.

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Oktober 1927.

(Eingegangen 17. Oktober 1927.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES IV. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KISSINGEN VOM 18.—24. SEPTEMBER 1927.

Alfons Bühl, Über das Diffusionspotential und die Dissoziation der Salzsäure.

Die folgenden Überlegungen und Schlüsse haben ihren Ursprung in einer Untersuchung über die Potentialdifferenz in der Oberflächendoppelschicht einfacher Elektrolyte[1]. Die Messung der Potentialdifferenz sollte dadurch geschehen, daß man eine Kette

Kalomel-Elektrode	Lösung 1	Luft	Lösung 2	Lösung 1	Kalomel-Elektrode
I	II	III	IV	V	

bildete, deren Gesamtspannung meßbar war. Lösung 1 tropfte dabei innerhalb eines von Lösung 2 benetzten Hohlraumes aus einer Düse aus, so daß nach dem Tropfsondenprinzip ein Spannungsausgleich der einander zugewandten, an die Luft grenzenden Oberflächenschichten von 1 und 2 erfolgte. Da die Potentialdifferenzen I und V einander gleich sind, erhält man nach Subtraktion des durch Rechnung zu findenden Diffusionspotentials IV die Summe der beiden Oberflächenpotentiale II und III. Durch ein besonderes Verfahren, auf das hier nicht näher eingegangen werden soll, gelang es schließlich, auch die Einzelpotentiale II und III zu trennen.

Da diese Werte bei den hier untersuchten wäßrigen Lösungen von *KCl*, *NaCl*, *LiCl* und *HCl* sehr klein sind (zwischen 0 und 5 Millivolt), also wesentlich kleiner als die bei dem benutzten Konzentrationsverhältnis 1 : 10 auftretenden Diffusionspotentiale (bei *HCl* rund 38 Millivolt), so mußte deren Berechnung mit größtmöglicher Genauigkeit erfolgen.

Das Diffusionspotential kommt dadurch zustande, daß die Ionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung diffundieren, wobei das schnellere Ion vorauseilt. Gleichgewicht herrscht dann, wenn die durch das Vorauseilen entstandene Potentialdifferenz die weitere Trennung der Ionenarten verhindert. Hr. Nernst erhielt auf Grund dieser Überlegungen dafür den Ausdruck

$$E_d = \frac{u-v}{u+v} R\Theta \ln \frac{C_1}{C_2}, \qquad (1)$$

worin u und v die Beweglichkeiten von Kation und Anion, R die Gaskonstante (im elektrochemischen Maß), Θ die absolute Temperatur und C_1 und C_2 die beiden Konzentrationen (etwa in Grammolekülen im Liter) bedeuten.

Bei der Nernstschen Gleichung ist angenommen, daß u und v konstant, also von der Konzentration unabhängig sind. Außerdem ist der Dissoziationsgrad zunächst nicht berücksichtigt. Es stimmten daher auch schon bei dem ersten Vergleich die gemessenen Diffusionspotentiale mit den berechneten nicht überein[1]). Man hat dann versucht — unter Beibehaltung der Annahme konzentrationsunabhängiger Beweglichkeiten — eine unvollständige Dissoziation dadurch in Betracht zu ziehen, daß man C_1 und C_2 mit dem vermeintlichen Dissoziationsgrad $\frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}$ (Λ_C und Λ_0 Äquivalentleitvermögen bei der Konzentration C bzw. bei unendlicher Verdünnung) multiplizierte, und so wahre Ionenkonzentrationen, in folgendem mit c bezeichnet — auf die es natürlich hier nur ankommt — in Rechnung gesetzt zu haben glaubte. Der Ausdruck $\frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}$ ergibt aber, da

$$\Lambda_C = (uC + vC)\Lambda_C \qquad (2)$$

ist, nicht mehr den wahren Dissoziationsgrad Λ, d. h. das Verhältnis der Zahl der in Ionen zerfallenen Moleküle zu der insgesamt in Lösung befindlichen Molekülzahl, sobald man zuläßt, daß auch die Beweglichkeiten Funktionen der Konzentration sind.

Diese Möglichkeit hat schon Kohlrausch in Betracht gezogen und selbst in seinen letzten Arbeiten noch von der Konzentration abhängige Beweglichkeiten aus seinen Leitfähigkeitsmessungen berechnet[2]).

Bekanntlich sind nun eine Reihe von Eigenschaften der starken Elektrolyte durch die Annahme praktisch vollkommener Dissoziation bis zu etwa $^1/_{10}$-normal verständlich, und auch für die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeiten ist eine solche Deutung durch die Annahme elektrischer Kräfte zwischen den Ionen als möglich erwiesen[3]).

1) Vgl. A. Bühl, Ann. d. Phys. **84**, 211, 1927, wo auch die vorliegenden Fragen noch nach anderer Richtung hin ausführlicher behandelt sind.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 139, 1899.
2) Vgl. z. B. F. Kohlrausch u. E. Maltby, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 156, 1900; F. Kohlrausch, Ges. Abh. **2**, S. 892.
3) P. Debye u. E. Hückel, Physikal. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923.

Die Nernstsche Formel (1) ist für konzentrationsabhängige u und v zunächst überhaupt nicht anwendbar, da sie nur je eine Anionen- und Kationenbeweglichkeit enthält und auch unter dieser Voraussetzung entwickelt ist.

Die Aufgabe, das Diffusionspotential für zwei verschiedene u, bzw. v zu berechnen, ist von Hrn. Planck[1]) gelöst worden, zunächst mit dem Zweck, die Potentialdifferenz zwischen sich berührenden verschiedenen Elektrolyten zu finden. Eine strenge Lösung des vorliegenden Problems stellt auch die Plancksche Rechnung noch nicht dar, da in der Übergangsschicht jetzt alle möglichen Beweglichkeiten zwischen u_1 und u_2, bzw. v_1 und v_2 auftreten. Aufschluß über den Einfluß dieser Tatsache kann nur die mathematische Behandlung der Frage geben, doch dürfte der Einfluß nur sehr klein sein oder vielleicht gar sich aufheben.

Wir wenden daher hier die Plancksche Formel auf zwei gleiche, nur in verschiedener Konzentration aneinandergrenzende Elektrolyte an, indem wir der einen Lösung die Parameter

$$c_1, u_1, v_1,$$

der andern die Parameter

$$c_2, u_2, v_2$$

zuordnen. Dann lautet der Plancksche Ausdruck

$$E_d = R\Theta \ln \xi, \tag{3}$$

wobei ξ aus der Gleichung

$$\frac{\xi u_2 c_2 - u_1 c_1}{v_2 c_2 - \xi v_1 c_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \tag{3a}$$

zu berechnen ist. Für $u_1 = u_2$; $v_1 = v_2$ geht sie in die Nernstsche Gleichung (1) über.

Die für ξ transzendente Gleichung (3a) wurde dadurch aufgelöst, daß man

$$\frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\frac{c_2}{c_1}\xi - 1}{\frac{c_2}{c_1} - \xi} = \eta \tag{3b}$$

und

$$\frac{u_2 c_2 \xi - u_1 c_1}{v_2 c_2 - v_1 c_1 \xi} = \eta \tag{3c}$$

setzte und den Schnittpunkt der beiden Kurven (3b) und (3c) aufsuchte, wenn als Abszisse ξ, als Ordinate η aufgetragen wurde.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Berechnungen für HCl nach der Planckschen Formel in Spalte 8 eingetragen. Spalte 1 gibt die Zahl der Grammoleküle im Liter, Spalte 2 die von Kohlrausch gemessenen Leitfähigkeiten, Spalte 3 die zur Umrechnung benutzten Überführungszahlen des Anions, Spalte 4 und 5 die daraus berechneten Beweglichkeiten von Kation und Anion und die folgenden Spalten schließlich die auf verschiedene Weise berechneten Diffusionspotentiale gegen eine Lösung von zehnfacher Konzentration als in Spalte 1 angegeben.

Spalte 7 enthält Näherungswerte nach der einfachen Nernstschen Formel, indem mittlere Ionenbeweglichkeiten für den betreffenden Konzentrationsbereich benutzt und die Dissoziation ebenfalls als vollständig angesehen wurde. Für unendlich große Verdünnung, wo u_1 und u_2, bzw. v_1 und v_2 einander gleich werden, ergibt sich natürlich nach beiden Berechnungsarten der gleiche Wert. Dann steigen die Werte langsam mit wachsender Konzentration. Man erkennt den guten Anschluß der so gefundenen Zahlen an das Ergebnis der Rechnung nach Planck.

Zum Vergleich sind in Spalte 6 die Werte nach Nernst für konstante u und v, nämlich $u = u_0$ und $v = v_0$ berechnet, wenn man den „Leitfähigkeitsgrad" $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ versuchsweise als Dissoziationsgrad ansieht. Eine solche Berechnung ergibt den entgegengesetzten Gang mit der Konzentration, das Diffusionspotential müßte mit wachsender Konzentration sinken, während die andere Berechnung (mit variablen Beweglichkeiten und Dissoziationsgrad Eins) steigende Werte ergibt.

Eine Entscheidung zwischen beiden Annahmen ist durch Messung der Gesamtspannung der Kette möglich, sobald die beiden Oberflächenpotentiale II und III entweder einander gleich oder beide Null sind, bzw. wenn ihre genauen Beträge bekannt sind.

In der Tat ergab der Vergleich der Messungen an den Alkalichloriden KCl, $NaCl$ und $LiCl$ mit HCl, in Übereinstimmung mit sonstiger Kenntnis, daß Salzsäure in dem untersuchten Konzentrationsbereich von 0,0001 bis 0,2-normal kein merkliches Oberflächenpotential besitzt.

Die experimentellen Tatsachen, die zu diesem Schluß führen, können hier nur kurz erwähnt werden[1]). Wenn man die Konzentration der Alkalichlorid-Lösungen so variiert, daß das gegenseitige Verhältnis stets 1 : 10 bleibt, so treten eigentümliche Maxima in der Potentialdifferenz der Kette auf, die sich von Li über Na nach K nach kleineren Konzentrationen verschieben. Subtrahiert man von diesen Meßergebnissen das Diffusionspotential, wobei es jetzt noch gleichgültig ist, ob man der Berechnung desselben konstante Beweglichkeiten oder konstante Dissoziation zugrunde legt, da es hier nur auf den

1) M. Planck, Wied. Ann. **40**, 561, 1890.

1) Vgl. A. Bühl, a. a. O.

Tabelle I.

HCl

Konzentration in gmol/Liter	Λ	n	u	v	Diffusionspotentiale in Millivolt nach Nernst I	Nernst II	Planck
1	2	3	4	5	6	7	8
0	(380,5)	—	315	65,5	37,84	37,84	37,84
0,0001	(380)	—	315	64,9	37,7	37,98	37,89
0,001	(377)	0,170	311	64,0	37,6	38,22	38,29
0,002	376	—	310	63,5	37,5	—	—
0,005	373	—	309	62,5	37,3	38,68	—
0,01	370	0,166	307	61,5	36,8	38,67	38,70
0,02	367	—	304	60,2	36,5	39,24	—
0,05	360	—	301	67,9	36,2	—	—
0,1	351	0,159	294	55,8	—	—	—
0,2	342	—	(289)	(53,0)	—	—	—
0,5	327	0,155	(276)	(50,7)	—	—	—

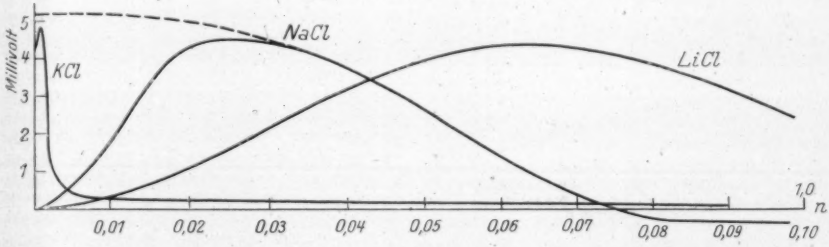


Fig. 1.

Kurvencharakter ankommt, so entsteht Fig. 1. Sie stellt die (algebraische) Summe der Potentialsprünge II und III dar. Die punktierte Linie stellt den Verlauf des Einzelpotentials für *NaCl* dar. Da die zweite Lösung 10 mal konzentrierter ist, fällt für diese das Oberflächenpotential 10 mal steiler ab. Als Differenz entsteht die Kurve mit dem Maximum. Entsprechendes gilt für *LiCl* und *KCl*.

Subtrahiert man von den Beobachtungen an Salzsäure das Diffusionspotential, so wird die Ordinate, je nach der Art der Berechnung des letzteren, entweder überall Null oder wenigstens sehr klein. Ein Maximum ist bei *HCl* nicht feststellbar.

Da nun die Alkalichloride zeigen, daß das Maximum mit wachsender Kationenbeweglichkeit sich nach kleineren Konzentrationen verschiebt, liegt der Schluß nahe, daß auch dem *HCl* derselbe Kurvencharakter wie Fig. 1 zukommt, nur daß entsprechend der außerordentlich großen Beweglichkeit des *H*-Ions das Maximum bei noch geringerer Konzentration als bei *KCl* erscheint, so daß es nicht mehr nachweisbar wird. Die *KCl*-Kurve verläuft ja auch schon über einem großen Konzentrationsbereich sehr nahe der Abszissenachse, nur bei hinreichender Verdünnung wird das Maximum erkennbar. Unter 0,0001-normal sind Messungen nicht mehr möglich, da eine definierte Konzentration sich nicht mehr verwirklichen läßt.

Das Fehlen merklicher Doppelschichten bei *HCl* ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Untersuchungen der Wasserfallwirkung. Schon Herr Becker[1]) kam auf Grund der Beobachtungen von J. J. Thomson[2]) zu dem Schluß, daß „alle starken Säuren mit zunehmender Konzentration rasch abnehmende Wirkung zu besitzen scheinen". Daß so gering konzentrierte Lösungen von *HCl*, wie $^1/_{1000}$ oder gar $^1/_{10000}$ normal im Endzustand, d. h. nach vollständiger Ausbildung der stationären Oberflächenbeschaffenheit — auf die es hier ankommt —, nur verschwindend kleine Oberflächenladungen haben, geht besonders deutlich aus kürzlich mitgeteilten Versuchen[3]) hervor, wo nicht nur ein besonders steiler Abfall der Trägerbildung bei *HCl* mit wachsender Konzentration festgestellt wurde, sondern auch gezeigt werden konnte, daß schnelle Kationen mit zunehmendem Alter der Oberfläche weitgehendes Verschwinden der Doppelschicht bedingen.

1) A. Becker, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 70, 1912.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **37**, 341, 1894.
3) A. Bühl, Ann. d. Phys. **83**, 1207, 1927.

Wir kommen somit auf zwei ganz verschiedenen Wegen zu dem bereits erwähnten Schluß, daß HCl in dem benutzten Konzentrationsbereich keine merkliche Doppelschicht hat.

In Fig. 2 ist der Verlauf des unter den beiden zu entscheidenden Annahmen berechneten Diffusionspotentials für HCl eingetragen: Die obere Kurve gilt für stets vollständige Dissoziation und veränderliche Beweglichkeiten, die untere ist berechnet, wenn man konstante Beweglichkeiten annimmt und den Leitfähigkeitsgrad $\frac{\Lambda c}{\Lambda_0}$ als Maß für die Dissoziation ansieht vgl. Tabelle 1).

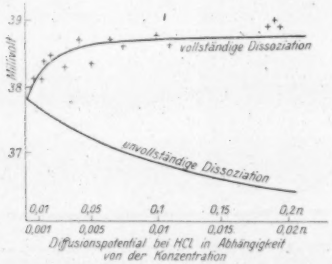


Fig. 2.

Die unmittelbar beobachteten Meßergebnisse der Gesamtspannung der Kette sind als Kreuze verzeichnet. Man erkennt, daß nicht nur die beobachteten Werte in der Nähe der Kurve für vollständige Dissoziation liegen, sondern auch dem besonderen Kurvenverlauf folgen. Die beobachteten Werte sind auf 0,1 Millivolt sicher.

Das Ergebnis dürfte somit einen sicheren Nachweis dafür darstellen, daß der erste starke Abfall des Leitvermögens der Elektrolyte bei zunehmender Konzentration nicht dem Abfall des Dissoziationsgrades, sondern dem Abfall der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zuzuschreiben ist[1]).

1) Diesem Ergebnis entsprechend ist zu erhoffen, daß die Bezeichnung des (aus Leitfähigkeitsmessungen leicht erhältlichen) Produktes Dissoziationsgrad mal Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten als „Dissoziationsgrad" verschwinden wird, da kein Recht mehr dazu vorhanden ist, die Wanderungsgeschwindigkeiten stillschweigend als konstant, unabhängig von der Konzentration, anzunehmen. Es war bisher oft irreführend, daß (auch in einem großen zusammenfassenden Werke) mit „Dissoziationsgrad" bald dieser selbst, bald jenes Produkt gemeint wurde.

W. I. Romanoff (Moskau), Die Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen und ihre Erzeugung mit Hilfe von Kathodenröhren.

1. Die Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen.

Das Gebiet der anomalen Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen, welches von Drude entdeckt war, hat schon eine dreißigjährige Geschichte, trotzdem ist dieser Teil der Physik bis jetzt weder experimentell, noch theoretisch genügend durchforscht worden. Die Zahl der Substanzen, die genügend vollständig untersucht sind, ist sehr gering. Auch die theoretischen Überlegungen umfassen nicht die ganze Mannigfaltigkeit der Tatsachen, von denen die Dispersion und Absorption elektrischer Wellen herrührt.

Die wichtigste Frage von grundlegender Bedeutung, über welche auch jetzt verschiedene Forscher miteinander nicht einverstanden sind, ist die Möglichkeit der Existenz von Eigenperioden der Substanz im Bereiche des elektrischen Spektrums. In der Tat, wenn wir berücksichtigen, daß die Moleküle und Atome Eigenperioden in dem optischen und dem infraroten Teile des Spektrums besitzen, so muß die Existenz von Eigenperioden, welche tausendmal größer sind und den Wellen des elektrischen Spektrums entsprechen, genügend begründet werden.

Der Umstand, daß die Dimensionen der Moleküle gegen die Wellenlänge in diesem Teile des Spektrums verschwindend klein sind, stellt die Theorie der molekularen Resonanz bedeutende Schwierigkeiten entgegen.

Um einige Schlüsse über diesen Gegenstand zu ziehen, wollen wir das experimentelle Material betrachten, welches wir in diesem Gebiete bis zu den letzten Tagen besitzen.

Dieses Material können wir in zwei Gruppen einteilen. Die eine umfaßt einzelne, aber genügend zahlreiche Beobachtungen, die hauptsächlich mit stark gedämpften Wellen ausgeführt sind. Die andere besteht aus systematischen Untersuchungen über die Veränderung des Brechungsexponenten und des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge. Die erste Gruppe gibt uns nichts Sicheres über diesen Gegenstand aus folgenden Gründen. Alle diese Beobachtungen, welche unter ganz verschiedenen Verhältnissen ausgeführt sind, bieten kein vergleichbares Material dar, und sehr oft unterscheiden sich die Werte der Dielektrizitätskonstanten (DK.), welche für eine und dieselbe Wellenlänge gemessen worden sind, um viele Prozente.

Die Unstimmigkeiten sind leicht verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß verschiedene

Forscher sich elektrischer Wellen von verschiedener Dämpfung bedienten, verschiedene Meßmethoden, welche oft keine genügende Genauigkeit besaßen, anwendeten, und mit Substanzen, welche nicht genügend rein und chemisch identisch waren, arbeiteten, und die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen durchführten.

Darum können wir über diese Beobachtungen ganz kurz, nur soweit sie zur Aufklärung des Wesens der Dispersion dienen können, berichten.

Der Erste, der an ausgedehntem Versuchsmaterial im elektrischen Spektrum den anomalen Charakter der Dispersion und Absorption feststellte und theoretisch diese Frage vielseitig studierte, war Drude (1). Ebenso war Drude (2) der Erste, der den Zusammenhang zwischen der anomalen Dispersion und der Anwesenheit einiger chemischer Gruppen in der Konstitution des Dielektrikums aufklärte.

Zahlreiche Messungen für einzelne Wellenlängen wurden nach Drude von verschiedenen Beobachtern wie Cole (3), Marx (4), Coolidge (5), Kossonogow (6), Lampa (7), Wildermuth (8), Berg (9), v. Baeyer (10), Eckert (11), und vielen anderen ausgeführt. Aus allen diesen Beobachtungen kann man jedoch mit genügender Sicherheit nur schließen, daß im Gebiete des elektrischen Spektrums ohne Zweifel viele Dielektrika anomale Dispersion und Absorption besitzen, daß bei dem Übergange von elektrischen zu optischen Wellen der Brechungsexponent stark abfällt und daß der Absorptionskoeffizient oft Werte annimmt, welche viel größer sind, als es der Leitfähigkeit dieser Substanzen entspricht. Um den Gang des Brechungsexponenten mit der Veränderung der Wellenlänge genau zu verfolgen, reichen diese Beobachtungen nicht aus; deswegen geben sie keine Möglichkeit Schlüsse über die Natur der Dispersion und Absorption im elektrischen Spektrum zu ziehen.

Viel mehr gibt über diesen Gegenstand die zweite Gruppe von Beobachtungen, die systematische Messungen der Brechungsexponenten und Absorptionskoeffizienten umfaßt. Diese Arbeiten fangen an mit einer Reihe von Untersuchungen von A. Colley (12) über Dispersion und den Messungen von W. Romanoff (13) über die Absorption. Weiter sind in dieser Richtung Untersuchungen von Obolensky (14), Rukop (15), Iwanow (16), Weichmann (17) und andere ausgeführt worden.

Alle diese Arbeiten haben jedoch hauptsächlich nur Wasser und Alkohole und nur im geringen Maße einige andere Substanzen wie Benzol, Toluol, Azeton, Glyzerin und Kaiseröl umfaßt[1]).

Aus seinen Arbeiten kam Colley zum Schlusse, daß der Charakter des elektrischen Spektrums mit dem des optischen Spektrums identisch ist, sowohl nach dem Aussehen und allgemeinen Charakter der Dispersionsstreifen, als auch nach den Ursachen, die diese Streifen hervorrufen. Als diese Gründe sind nach Colley die Eigenperioden der Moleküle der Substanz zu betrachten, die den langen elektromagnetischen Wellen des elektrischen Spektrums entsprechen.

Auf der Fig. 1 sind die Dispersionsstreifen im Toluol nach den Colleyschen (18) Messungen wiedergegeben. Sie haben ein Aussehen, das typisch für Streifen ist, welche mit schwachgedämpften Wellen beobachtet werden.

Diese Form des Streifens, welche von Colley experimentell festgestellt war, unterscheidet sich durch die Erhöhung a von dem gewöhnlichen Gang der Dispersion im optischen Spektrum, was etwas später durch Sommerfeld (19) und Brillouin (20) theoretisch begründet worden ist.

Dieser Umstand zeigt, mit welcher Genauigkeit diese Messungen ausgeführt sind.

Die Messungen des Brechungsexponenten nach der Drahtwellenmethode stellen jedoch eine so zeitraubende Arbeit dar, daß die Ansammlung eines genügenden Materials für die allseitige Bestätigung der Resultate von Colley bis jetzt noch nicht ausgeführt ist. Sogar solche Flüssigkeiten wie Wasser sind bis heute noch nicht vollständig untersucht.

Da man die Messungen der Dispersion und Absorption bis jetzt meistens mit gedämpften Wellen durchführt, deren Dämpfung man gewöhnlich nicht schätzt, so können deswegen die Resultate verschiedener Forscher bedeutend voneinander abweichen. In der Tat hängt der Brechungsexponent, wenn er nach der Drahtwellenmethode gemessen ist, von der Dämpfung der Wellen und der resonierenden Systeme ab. In welchem Maße sich die Gestalt der Dispersionskurve mit der Veränderung der zeitlichen Dämpfung verändert, kann man aus den Untersuchungen von Colley und Iwanow sehen.

Diese Messungen beziehen sich auf die Brechungsexponenten, die nach der Drahtwellenmethode ermittelt sind, nach der die Wellen durch einen Trog laufen, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist.

Nach dieser Methode wurden die Wellenlängenmessungen in der Flüssigkeit so ausgeführt, daß man die Entfernung der Vorderwand des Troges, die genau in den ersten Knoten der stehenden Wellen eingestellt ist von dem ersten, zweiten usw. Knoten der stehenden Wellen in der Flüssigkeit gemessen hat. Das heißt, daß man die Wellenlänge aus der Lage des Knotens auf den Drähten relativ zu der Vorderwand des

1) Siehe den umfassenden Bericht über die Dispersion und Absorption W. I. Romanoff, Handbuch d. Phys. Bd. 15.

Troges ermittelt hat. Außerdem wurde die Wellenlänge auch, wie gewöhnlich, aus den relativen Lagen des ersten und des n-ten Knotens in der Flüssigkeit gemessen.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß nur die Brechungsexponenten, die aus den nächsten Knoten in der Flüssigkeit ermittelt sind, die Möglichkeit geben, die Variationen des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge zu konstatieren, da in diesem Falle die Dämpfung des Systems, das in die Flüssigkeit eingetaucht ist, noch genügend klein ist, um die Differenz in

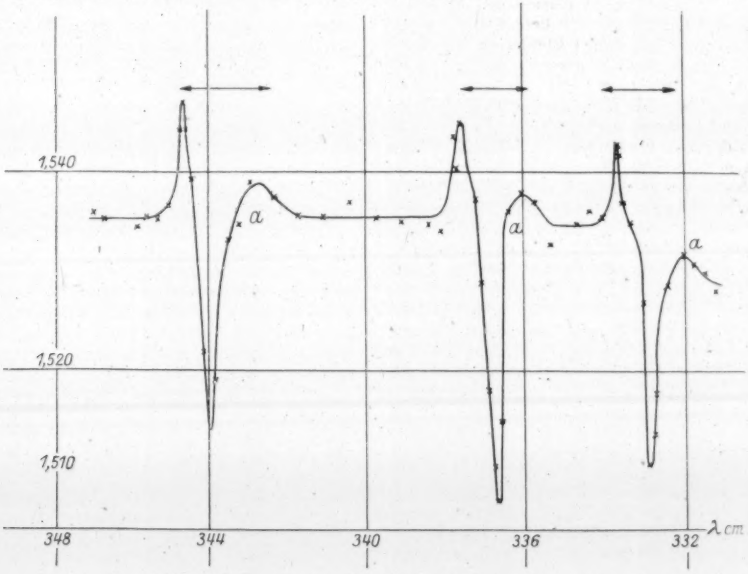


Fig. 1.
Die Dispersionsstreifen im Toluol nach A. Colley.

der Größe des Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen zu bemerken. Die Dämpfung der Wellen, die man gewöhnlich zu Dispersionsmessungen anwendet, liegt im besten Falle gerade noch an der Grenze, die diese Messungen auszuführen erlaubt. Aus diesen Gründen kann eine kleine Erhöhung dieser Dämpfung einen bedeutenden Einfluß auf die Gestalt der Dispersionskurve haben.

Aus diesen Untersuchungen geht klar hervor, warum bei anscheinend gleichen Verhältnissen bei verschiedenen Beobachtern nicht selten ziemlich abweichende Resultate erhalten worden sind. Trotz aller dieser Komplikationen ist aber die Existenz der Dispersionsstreifen jetzt von genügend vielen verschiedenen Beobachtern bestätigt worden.

Das Wasser wurde in verschiedenen Teilen des elektrischen Spektrums, außer von Colley, von Rukop, Iwanow, Weichmann, Möbius, (21) Tear (22) und Frankenberger (23) untersucht.

Diese Untersuchungen umfassen den Wellenbereich von einigen Millimetern bis anderthalb Metern, in dem wir eine Menge von Streifen finden, die mit großer Genauigkeit ausgemessen sind.

So hat zum Beispiel Iwanow im Intervalle von 120 cm bis 60 cm eine große Zahl von Streifen ausgemessen. In der letzten Zeit sind sehr genaue Messungen von Frankenberger im Intervalle von Wellenlängen von 25 bis 60 cm durchgeführt. Er hat nicht nur den Dispersionsstreifen, den Weichmann gemessen hat, bestätigt, sondern auch die Gründe aufgeklärt, die ihn verursachen.

Die Untersuchungen, die Frankenberger bei Mie durchgeführt hat, haben gezeigt, daß die Dispersionsstreifen nur dann beobachtet sein können, wenn im Wasser Silikate und Natronlauge gelöst sind, welche immer im Wasser enthalten sind, wenn es in Gefäßen aus löslichem Glase aufbewahrt ist.

Wenn man das destillierte Wasser in Gefäßen aus unlöslichem Jenaer Glas aufbewahrt, so besitzt solches Wasser keine Dispersionsstreifen mehr. Ein Zusatz von kieselsaurem Natrium ($NaHSiO_3$) zum destillierten Wasser ruft wieder Dispersionsstreifen hervor. Aus diesen Gründen schreibt Frankenberger die Dispersionsstreifen nicht dem Wasser, sondern dem gelösten Salze zu.

Es scheint nun aber, daß die Dispersion der Silikatlösung auch auf andere Weise erklärt werden kann.

In einer schwachen Lösung solcher Konzentration, daß sie für die Erzeugung von Dispersionsstreifen genügend ist, muß das ganze Natriumsilikat völlig dissoziiert sein. Den Ionen des Natriums oder der $HSiO_3$ Eigenschwingungen in dem Bereiche elektromagnetischer Wellen zuzuschreiben, haben wir jedoch keine Gründe. Es sind noch keine Dispersionsstreifen im elektrischen Spektrum in Elektrolytlösungen beobachtet, trotz zahlreicher Untersuchungen in diesem Gebiete. Theoretisch ist es auch schwer Gründe zu finden, um diesen Ionen so langsame Schwingungen zuzuschreiben.

Es scheint mir, daß die Absorption der Silikatlösung auch folgendermaßen gedeutet werden kann: Die Ionen des Natriums und der ($HSiO_3$) wirken wie Zentren, die die Assoziation der Wassermoleküle bedingen und diese assoziierten Komplexe schwerer Masse scheinen gerade die Resonatoren zu sein, welche die Dispersionsstreifen hervorrufen. Es sind also die Dispersionsstreifen nicht durch die Ionen des gelösten Salzes selbst hervorgerufen, sondern durch die Wassermoleküle, die um diese Ionen als Zentren herum assoziiert sind. Es ist wohlbekannt, daß die Ionen imstande sind Solvate sehr großer Masse zu bilden, die deswegen Schwingungen von bedeutend größeren Eigenperioden besitzen können.

Die Vorstellung über die Assoziation der Moleküle findet eine Bestätigung in den Untersuchungen von Iwanow, die im Bereiche von Wellen von 60 bis 120 cm ausgeführt sind. Er untersuchte die Abhängigkeit der Dispersion von der Temperatur und hat gefunden, daß bei Erwärmung des Wassers die Dispersionsstreifen allmählich verschwinden und bei 60° C nicht mehr beobachtet werden können. Das zeigt, daß die Zentren der Resonanz bei Erwärmung leicht zerfallen, was gerade die Eigenschaft der assoziierten Moleküle ist.

Da bei der Erwärmung bis 60° im Wasser keine anderen chemischen Reaktionen stattfinden können, so bestätigt dieser Umstand die Vorstellung, daß die Zentren der Resonanz von dem schweren Komplexe der assoziierten Moleküle gebildet werden. Die große Masse dieser zusammengesetzten Komplexe kann zur Erklärung des Umstandes dienen, daß sie so langsame Eigenperioden besitzen.

Die Untersuchungen der Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur, die für die Wellenlänge von 3,7 cm von Eckert ausgeführt worden ist, bestätigt auch, daß die Zentren der Resonanz aus assoziierten Molekülen bestehen. Bei Erwärmung verringert die Absorption sich sehr stark, wie die Tabelle I zeigt, was auf den Zerfall der Zentren der Resonanz hinweist.

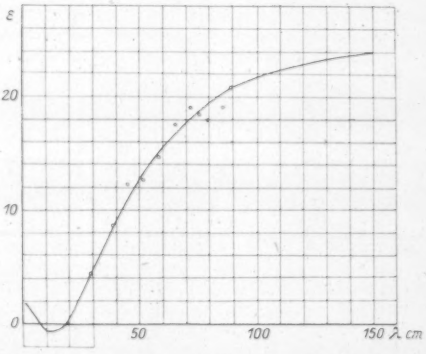


Fig. 2.
Die Dispersionskurve in Äthyalkohol nach W. Romanoff.

Tabelle I.
Die Abhängigkeit der Absorption des Wassers von der Temperatur für $\lambda = 3{,}7$ cm.

Temperatur	6°	14°	36°
$n\varkappa$	1,83	1,72	1,18

Es stehen also vom Gesichtspunkt der Theorie der Assoziation der Moleküle einer Anwendung der Theorie der molekularen Resonanz auf die qualitative Erklärung der Dispersionsstreifen keine Schwierigkeiten im Wege.

Was die quantitativen Rechnungen betrifft, so ergibt für die einfacheren Streifen, wie zum Beispiel für Äthyalkohol eine von W. Romanoff (24) auf Grund der Formel der optischen Theorie der Dispersion durchgeführte Rechnung zeigt, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der berechneten Dispersionskurve und den Beobachtungen.

Dasselbe kann man auch in den Rechnungen von Mie und Frankenberger sehen, welche für die Dispersionsstreifen im Wasser

durchgeführt sind, die von Frankenberger gemessen waren.

Diese Resultate sind für Äthyalkohol auf der Fig. 2 und für Wasser auf der Fig. 3 angegeben. Die ausgezogenen Linien stellen die theoretischen Kurven und die Punkte, die befriedigend mit den Kurven zusammenfallen, die Resultate der Beobachtungen dar. Die schwarzen Punkte auf der Fig. 3 beziehen sich auf das reine Wasser, das von Dispersionsstreifen frei ist.

Endlich haben wir in dem kurzwelligen Teile des elektrischen Spektrums die Beobachtungen von Möbius und Tear, die die Dispersionsstreifen mit Sicherheit konstatiert haben.

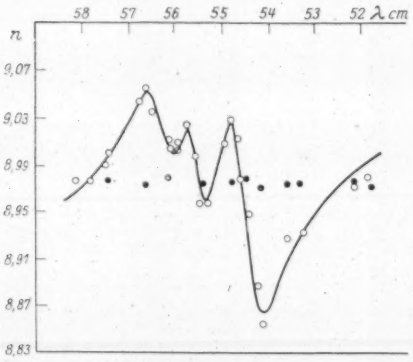


Fig. 3.
Die Dispersionskurve in Wasser nach E. Frankenberger.

Trotz seiner Unvollständigkeit gibt uns das experimentelle Material, das wir zurzeit besitzen, genügende Daten zugunsten der Resonanztheorie.

Die konsequente Durchführung der Theorie der elektrischen Resonanz führt uns zu den negativen D. K., wenn der Koeffizient der Absorption größer ist als der Brechungsexponent, oder der Absorptionsindex x größer als 1, da diese drei Größen durch die Relation

$$E = n^2 - k^2 \qquad k = nx$$

verbunden sind.

Die Beobachtung der negativen D..K. ist nur in einem Dielektrikum mit großer Absorption möglich. Als solche erweisen sich die Alkohole, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, und andere Alkohole dieser Reihe deren einige eine sehr große Absorption besitzen. Die Messungen, die W. Romanoff mit der Reihe dieser Alkohole im Intervalle von Wellen von 50 cm bis 100 cm ausführte, haben eine sehr starke Absorption, schon für die Wellenlänge von ungefähr 50 cm gezeigt und der Koeffizient der Absorption x reichte bis 0,3—0,5.

Deswegen war es besonders interessant, diese Messungen auf das Gebiet noch kürzerer Wellen auszudehnen. Solche Untersuchungen, die Potapenko (30) ausgeführt hat, haben tatsächlich gezeigt, daß im Gebiete der Wellen von 30 cm Länge Propylalkokol eine negative D. K. besitzt.

Die Tabelle II und die Fig. 4 geben die Resultate der Messungen von Potapenko in Propylalkohol wieder.

Wie wir sehen, können negative Werte der D. K. bis — 4,7 auftreten und die Absorptionskoeffizienten den Wert 2 überschreiten.

Als eine der nächsten Aufgaben erweist sich die Untersuchung des Propylalkohols und anderer Alkohole im Gebiete noch kürzerer Wellen.

Da die Größe der D.K. vom Zustand der Polarisation des Dielektrikums abhängt, letzterer

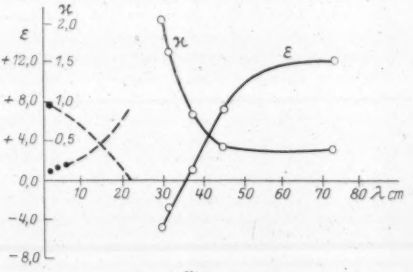


Fig. 4.
Die Dispersion und Absorption in Propylalkohol nach G. Potapenko.

aber nicht nur durch die Amplitude, sondern auch durch die Phase bedingt wird, so ist es nicht schwer, vom Standpunkt der Resonanztheorie sich eine konkrete Vorstellung über das Dielektrikum, das eine negative D. K. besitzt, zu schaffen.

Tabelle II.

Der Brechungsexponent, der Absorptionskoeffizient und die D. K. von Propylalkohol.

λ cm	n	x	
29,38	1,22	2,04	— 4,70
32,20	1,31	1,63	— 2,84
31,16	1,04	0,84	— 0,79
48,86	3,00	0,44	+ 7,22

Wenn in einem Dielektrikum sich Resonatoren mit Eigenperioden in dem elektrischen Teile des Spektrums befinden, so wird bei dem Übergange durch die Resonanz eine Veränderung der Phase bis zu 180° auftreten. Es kann also die Phase des

Resonators hinter der Phase der durchgehenden Welle ungefähr um 180^0 zurückbleiben, d. h., daß in dem Dispersionsstreifen die Resonatoren sich formal wie ein diamagnetischer Körper verhalten werden. Bei solchen Verhältnissen wird sich die allgemeine Polarisation der Substanz verkleinern.

Wenn die Amplitude der Polarisation und die Zahl der Resonatoren genügend groß sind, so kann die D. K. nicht nur kleiner als 1 sein, sondern auch einen negativen Wert annehmen, was man tatsächlich bei Propylalkohol beobachtet. Das läßt sich natürlich sehr leicht auch in mathematischer Form ausdrücken[1]).

Diese letzten Umstände, nämlich die negativen D. K. und Absorptionskoeffizienten, welche größer als 1 sind, sprechen besonders zugunsten der Theorie der molekularen Resonanz, da sie eine unmittelbare Folge dieser Theorie darstellen und in andere Theorien, welche zur Erklärung der Dispersion und Absorption im elektrischen Spektrum vorgeschlagen sind, nicht passen.

Von diesen Theorien muß man besonders die Dipoltheorie von Debye (25) betrachten, die sich so fruchtbar in verschiedenen Fragen der Molekularphysik erwiesen hat. Nach dieser Theorie stellten die Moleküle Dipole dar, welche Eigenperioden im optischen Teile des Spektrums besitzen und unter dem Einfluß des elektrischen Feldes sich in umso größerem Maße orientieren können, je langsamer die Periode des angelegten Feldes ist.

Die Erfahrung lehrt aber, daß alle Flüssigkeiten, die genügend vollständig untersucht worden sind, wie Wasser, Alkohole, und Glyzerin, in die Dipoltheorie nicht hineinpassen.

Das spricht natürlich nicht gegen die Annahme, daß die Moleküle Dipole darstellen, besonders wenn sie ihrer chemischen Zusammensetzung nach eine gestreckte Form haben können. Wir müssen sie ohne Zweifel als Dipole betrachten, aber für die Erklärung der Dispersion und Absorption im elektrischen Spektrum genügt es nicht, daß die Moleküle Dipole mit Eigenperioden im optischen Teile des Spektrums sind. Wir müssen ihnen noch Eigenperioden im elektrischen Teile des Spektrums zuschreiben; nur dann sind wir imstande, die Dispersionsstreifen, die jetzt von vielen Forschern festgestellt sind, zu erklären.

Wenn wir uns aber auf den Standpunkt der Theorie der molekularen Resonanz stellen, so müssen wir erklären, wie die Moleküle so große Eigenperioden besitzen können. Es scheint mir, daß die oben angeführten Tatsachen die Vorstellung sehr wahrscheinlich machen, daß die Flüssigkeiten, bei denen die anomale Dispersion im elektrischen Spektrum beobachtet worden ist, stark assoziiert sind.

In diesem Falle kann man eine orientierende Rechnung ausführen, um zu bestimmen, wie groß die Masse der molekularen Komplexe sein muß, um einen Streifen im elektrischen Teile des Spektrums hervorzurufen. Die Theorie der Dispersion gibt folgenden Zusammenhang zwischen der D. K. und den Molekularkonstanten der Substanz

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + h \frac{\lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0'^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0'^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \qquad (1)$$

Wo ε_0 die D. K. im Bereiche kurzer Wellen ist und h und g Molekularkonstanten der Substanz

$$h = \frac{N \lambda_0'^2 e^2}{\pi m}; \; g = \frac{K \lambda_0'^2}{2 \pi c}. \qquad (2)$$

N ist die Anzahl der Resonatoren in 1 cm³, e und m die Ladung und die Masse von jedem Resonator und λ'_0 fällt in der Drudeschen Theorie mit λ_0, der Eigenperiode des Resonators, zusammen, in den Theorien von Planck und Lorenz hat λ'_0 eine etwas abweichende Bedeutung.

Aus der Beziehung (2) für h können wir, wie Drude gezeigt hat, das Verhältnis $\frac{e}{m}$ bestimmen. Bezeichnen wir mit p die Zahl der Resonatoren in einem Molekül, so wird $N = N_0 p$, wo N_0 die Zahl der Moleküle in 1 cm³ ist. Für $p \cdot \frac{e}{m}$ bekommen wir folgenden Ausdruck:

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{h \pi}{\lambda_0'^2 N_0 e} = \frac{h \pi M H}{\lambda_0'^2 M H \cdot N_0 e} = \frac{\pi h M}{\lambda_0'^2 M H N_0} \cdot \frac{H}{e}.$$

Wenn wir beachten, daß $MHN_0 = d$ der Dichte der Substanz, daß M das Molekulargewicht ist, H die Masse des Wasserstoffatoms und $\frac{H}{e} = F = 9650$, so können wir schreiben

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{\pi h M}{F \lambda_0'^2 d} = h_1. \qquad (3)$$

Für Ätylalkohol ($d = 0{,}79$, $h = 28{,}5$, $\lambda'_0 = 23$ cm) erhalten wir

$$p \cdot \frac{e}{m} = 0{,}12 \cdot 10^{-2}.$$

Für nicht assoziierte Moleküle des Alkohols können wir $\frac{e}{m}$ gleich 200 setzen, das ergibt für p

$$p = 0{,}6 \cdot 10^{-5},$$

d. h., daß nur eine geringe Zahl von Resonatoren im Vergleiche mit der ganzen Zahl

[1]) W. Romanoff, Handb. d. Phys. 15, 522, 1927.

von Molekülen an der Bildung des Dispersionsstreifens teilnimmt, nämlich weniger als der hunderttausendste Teil aller Moleküle.

Wenn α der Teil der assoziierten Moleküle ist und S-Moleküle einen Resonator bilden, so ist

$$p = \frac{\alpha N_0}{S \cdot N_0} = \frac{\alpha}{S}.$$

Da die Masse und das Molekulargewicht des Resonators auch S-mal größer werden, so haben wir anstatt der Formel (3)

$$\frac{\alpha}{S} \cdot \frac{e}{mS} = h_1 S$$

und

$$S = \sqrt[3]{\frac{\alpha \cdot e}{h_1 m}}.$$

Wenn wir $\alpha = 0{,}1$ Proz. setzen, so erhalten wir für $S = 5$. Wenn α gleich 10 Proz. ist, so erhalten wir $S = 25$. Das heißt: wir erhalten einen möglichen Grad der Assoziation der Substanz.

Es bleibt noch zu prüfen, wie groß die Perioden dieser assoziierten Komplexe sein können. Die Dispersionsstreifen des elektrischen Spektrums nähern sich ihrem Charakter nach am meisten den infraroten Bandenspektren, welche, wie Bjerrum gezeigt hat, als Rotationsspektren gedeutet werden können. Die Frequenz wird in diesem Falle durch folgende Formeln bestimmt

$$\nu = A + \frac{h}{4\pi^2 J} \cdot m$$

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J},$$

wo A eine Konstante, J das Trägheitsmoment des Moleküls, h — die Planncksche Konstante m eine ganze Zahl ($m = 0, 1, 2, 3 \ldots$) ist und $\Delta\nu$ die Distanz zwischen zwei Dispersionsstreifen.

Wenn noch $\Delta\nu$ im infraroten Teile des Spektrums in Wellenlängen gemessen von der Größenordnung einiger μ, oder Zehner von μ ist, hat $\Delta\nu$ im elektrischen Teile des Spektrums die Größenordnung von einigen Millimetern oder Zentimetern, d. h. $\Delta\nu$ ist ungefähr tausendmal größer. Da $\Delta\nu$ nur von dem Trägheitsmoment des Moleküls J abhängt, so muß man sehen, in welchem Grade die Assoziation das Trägheitsmoment vergrößern kann.

Da unsere Überschlagsrechnung nur das Ziel hat, die Größenordnung zu bestimmen, so können wir über den Bau des Moleküls sehr angenäherte Voraussetzungen machen, um die Rechnung zu vereinfachen. Als ein Objekt für die Rechnung werden wir ein Wassermolekül nehmen, welches wir uns als eine Art von zweiatomigem Molekül vorstellen, nämlich als aus einem Wasserstoffmolekül mit der Masse 2 und einem Sauerstoffatom mit der Masse 16, welche ihren gemeinsamen Schwerpunkt umkreisen können. Wenn x die Entfernung des Schwerpunktes vom Sauerstoffatom ist, so ist $8x$ die Entfernung vom Wasserstoffmolekül. In diesem Falle ist das Trägheitsmoment

$$J = 144\, x^2.$$

Im Falle der Assoziation stellen wir uns erstens vor, daß die Moleküle kettenartig oder stabförmig vereinigt sind. Das Trägheitsmoment eines solchen Stäbchens, längs dessen sich 10 Moleküle nebeneinander befinden, ist gleich $120249\, x^2$ oder ungefähr 800mal größer als für ein einziges Molekül. Wir erhalten also die nötige Ordnungsgröße.

Zweitens, wollen wir uns die assoziierte Moleküle kugelförmig verteilt vorstellen. Wenn der Durchmesser des assoziierten Komplexes 4mal größer als der des einzelnen Moleküls ist, so wird das Trägheitsmoment, das sich mit der fünften Potenz des Kugeldurchmessers verändert, 1024mal größer sein, also auch eine Größe von der nötigen Ordnung. Die Zahl der Moleküle, die einen solchen kugelförmigen Komplex bilden, ist ungefähr 30. Wenn der Durchmesser 5mal größer ist, so sind zur Bildung des Komplexes ungefähr 70 Moleküle nötig und das Trägheitsmoment wird mehr als 3000mal größer.

Alle diese Zahlen zeigen, daß wir nicht aus den physikalisch möglichen Grenzen herauskommen.

Wir können also sagen, daß es vom physikalischen Standpunkt aus möglich ist, den assoziierten Molekülen Perioden im elektrischen Teile des Spektrums zuzuschreiben.

II. Über die Erzeugung von kurzen elektrischen Wellen mit Hilfe von Kathodenröhren.

Alle systematischen Untersuchungen über die Dispersion und Absorption im Gebiete des elektrischen Spektrums waren mit Hilfe von gedämpften Wellen durchgeführt. Wie wir jedoch gesehen haben, beeinflußte die Dämpfung dieser Wellen in starkem Maße die Durchführung der Beobachtungen und bei großer Dämpfung kann man gar nicht zu den Resultaten gelangen, die mit schwach gedämpften Wellen, oder noch besser mit ungedämpften Wellen, zu erzielen sind.

Das ist der Grund, warum für diese Untersuchungen die Ausarbeitung der Methoden zur Erzeugung von kurzen ungedämpften elektrischen Wellen eine so große Bedeutung gewinnt.

Die bequemste Methode ist jetzt die Methode von Barkhausen und Kurz(26) mit deren Hilfe

man Wellen bis zu einigen Dezimetern erzeugen kann. Aber trotz der sehr günstigen Resultate, die diese Methode liefert, ist noch vieles unklar in dem Elektronenmechanismus, mit dessen Hilfe man diese Wellen erzeugt. Wenn gemäß dem Bilde, das Barkhausen und Kurz angegeben haben, die Periode der Wellen nur von der Zeit abhängt, die die Elektronen zum Schwingen um das Gitter herum brauchen, was durch die Untersuchungen von Scheibe u. a. bestätigt wird, so wird nach der Meinung von anderen Autoren die Periode dieser Wellen umgekehrt von dem Kreise abhängen, der an die Kathodenröhren angeschaltet ist. Zu diesem Resultat gelangen zum Beispiel Gill und Morell(27).

Über diesen Gegenstand sind im Physikalischen Institut der Moskauer Universität und im Elektrotechnischen Reichsinstitut in Moskau

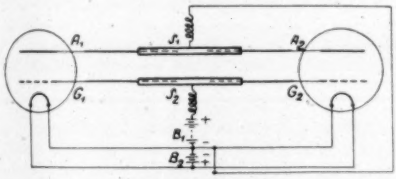


Fig. 5.
Der Zweiröhrengenerator.

eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden. Über einige Resultate, welche in der letzten Zeit erreicht sind, will ich kurz berichten.

Besonders bequem für die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen erweist sich ein Röhrengenerator, der aus zwei Röhren besteht, die wie auf der Fig. 5 durch zwei verschiebbare Leiter verbunden sind. Die Eigenschaften dieses Generators waren von Frau Grechowa(28) und in Deutschland von A. Scheibe(29) untersucht. Frau Grechowa hat folgenden Zusammenhang zwischen der Gitterspannung dieses Generators und seiner Wellenlänge gefunden.

Auf der x-Achse sind die Gitterspannungen aufgetragen und auf der y-Achse die Wellenlänge des Generators, die mit Hilfe von Lecherdrähten gemessen ist.

Wie man aus der Fig. 6 sieht erhält man für diesen Generator ein Resultat, das nicht im Einklange mit den Untersuchungen von Barkhausen und Scheibe über den Gang der Veränderung der Wellenlänge steht. Wenn wir eine Kurve durch die Punkte legen, die dem Maximum der Energie der Schwingungen entsprechen, so bekommen wir die punktierte Kurve, der Fig. 6 die parallel der Kurve von Scheibe verläuft.

Wenn also die Maxima der Energie mit der Kurve von Scheibe, abgesehen von einer kleinen Verschiebung, zusammenfallen, so geschieht die Veränderung der Wellenlänge mit der Spannung viel langsamer.

Die geradlinigen Kurvenstücke 1, 2, 3, ... entsprechen mit genügender Genauigkeit den ersten, zweiten, dritten, ... Oberschwingungen eines Grundtones, der der Länge des Leiters

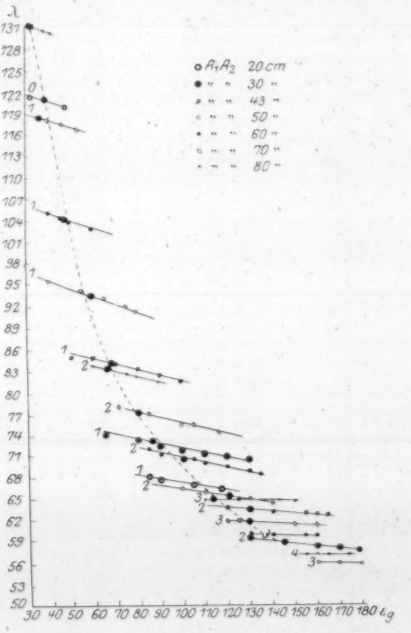


Fig. 6.
Die Veränderung der Wellenlänge mit der Gitterspannung für den Zweiröhrengenerator.

A_1 A_2 zwischen den Röhren entspricht. Dieses Resultat kann so gedeutet werden, daß in einem Zweiröhrengenerator die Schwingungen dann erregt werden, wenn die Periode des Elektronenprozesses in der Röhre mit dem Grundton, oder mit einem der Obertöne des Kreises, der an die Röhren angelegt ist, angenähert zusammenfallen. Wenn die Periode der Röhre von der Periode des Kreises bedeutend abweicht, reißen die Schwingungen ab und setzen wieder ein, wenn die Periode der Röhre der Periode des folgenden Obertons des angelegten Kreises sich nähert. Das zeigt, daß der angelegte Kreis einen sehr

starken Einfluß auf die Periode der angeregten Schwingungen ausübt.

Dies Resultat steht sowohl im Widerspruch mit den Beobachtungen anderer Autoren, die mit einer Röhre gearbeitet haben, z. B. Scheibe, und fällt auch nicht mit den Beobachtungen von Gill und Morel zusammen. Deswegen wurden ähnliche Beobachtungen, von Herrn N. Kapzow mit einem Kreise, der zu einer Röhre angeschaltet war, unternommen.

Die Resultate die in diesem Falle erzielt sind, sind auf der Fig. 7 zusammengestellt. Aus diesen Beobachtungen ist ersichtlich, daß es von den Verhältnissen, in denen die Röhre und der Kreis sich befinden abhängt, wie weit sie einander beeinflussen werden. Auf der x-Achse ist hier wieder die Gitterspannung und auf der y-Achse die Wellenlänge aufgetragen. Wir sehen auf dieser Figur Abschnitte, die der Kurve von Barkhausen entsprechen und fast geradlinige Teile, die von der Anwesenheit des Kreises herrühren.

Der Satz, daß die Wellenlänge nur von der Flugzeit der Elektronen, d. h. von der Gitterspannung und von den Dimensionen der Röhre abhängt, kann also nur dann angewendet werden, wenn der Schwingungskreis aus irgendwelchen Gründen nicht imstande ist, seine eigenen Schwingungen aufrecht zu erhalten. Wenn dies nicht zutrifft, so kann bei der Anwesenheit eines elektrischen Kreises, seiner Form usw., der letztere einen sehr starken Einfluß auf die Periode des Generators ausüben. Es hat den Anschein als ob in dem Grenzfalle, wenn die Wellenlänge ausschließlich durch den Kreis bestimmt wird, die Schwingungen auch bei einem in erster Annäherung zeitlich gleichmäßigen Elektronenstrome stattfinden, wie es ja auch aus den theo-

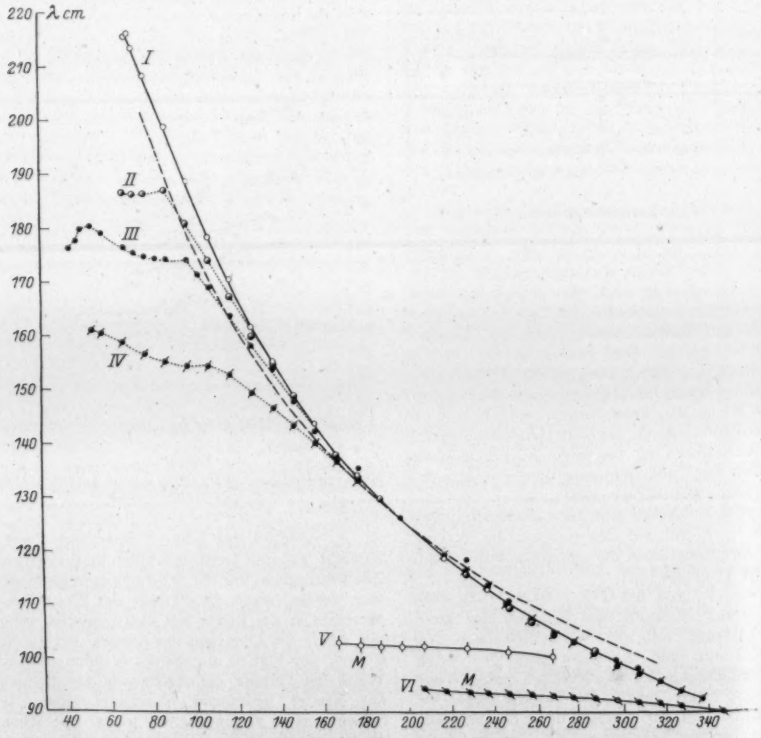


Fig. 7.
Die Veränderung der Wellenlänge mit der Gitterspannung nach N. Kapzow.

retischen Überlegungen von Gill und Morell folgt. In dem entgegengesetzten Grenzfalle aber, wenn die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Spannungen den Formeln von Scheibe folgt, werden die Schwingungen tatsächlich durch das Herumpendeln einer Gruppe von Elektronen um das Gitter herum erzeugt. In einer demnächst erscheinenden theoretischen Arbeit ist es Kapzow gelungen zu zeigen, wie die Aussonderung solch einer Gruppe durch das durch die Schwingungen selbst hervorgerufene zeitlich veränderte Feld im Innern der Röhre hervorgerufen wird.

Der Zweiröhrengenerator gibt die Möglichkeit sehr kurze Wellen zu erzeugen. M. Grechowa konnte Wellen bis 18 cm erzeugen, die Obertöne des Generators darstellen und G. Potapenko, der diese Arbeit in der Richtung nach kürzeren Wellen fortsetzte, in einer Untersuchung, die er im Physikalischen Institut in Berlin bei Prof. Nernst ausgeführt hat, bekam Wellen bis 3,6 cm Länge.

Diese Arbeiten ermöglichen es jetzt also die Untersuchungen im elektrischen Spektrum mit Hilfe von ungedämpften Wellen in seinem wichtigsten Teile weiter auszuführen.

Zum Schluß möchte ich noch eine Bemerkung über die Form der Kathodenröhre; die im Stande ist kurze Wellen nach Barkhausen und Kurz zu liefern hinzuzufügen. Wie aus den Untersuchungen, die bis jetzt ausgeführt sind, bekannt ist, erzeugen nur zylinderförmige Röhren Schwingungen, da nur in diesen Röhren die Flugzeit der Elektronen in allen Richtungen angenähert dieselbe ist. Da plattförmige Röhren mit zylindrischem Glühfaden solche Symmetrie nicht besitzen, so erregen sich in ihnen die Schwingungen nicht. Es folgt aus diesem Umstande, daß wenn man eine plattenförmige Röhre baut, die genügende Symmetrie besitzt, sie auch Schwingungen erzeugen müßte.

Deswegen war eine Röhre mit plattförmiger Oxydkathode gebaut. Die Kathode war genügend gleichmäßig durch Kathodenbombardement erhitzt. Es erwies sich als möglich, mit dieser Röhre kurzwellige Schwingungen zu erzeugen. Dieser Umstand bestätigt, daß die Symmetrieverhältnisse hier tatsächlich wichtig sind, vielleicht aber nicht in so großem Maße, wie es bis jetzt die Meinung war, da die Symmetrieverhältnisse in der plattförmigen Röhre nur angenähert erfüllt sind.

Literatur.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **54**, 352, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 267, 1897.
2) P. Drude Ann. d. Phys. **60**, 500, 1897.
3) A. Cole. Ann. d. Phys. **57**, 290. 1896.
4) E. Marx, Ann. d. Phys. **66**, 411 u. 597, 1898.
5) W. D. Coolidge, Ann. d. Phys. **69**, 125, 1899.
6) I. Kossonogow, Physik. Zeitschr. **3**, 207, 1902.
7) A. Lampa, Ann. d. Phys. **61**, 79, 1897.
8) K. Wildermuth, Ann. d. Phys. **8**, 212, 1902.
9) O. Berg. Ann. d. Phys. **15**, 307, 1904.
10) O. v. Baeyer, Ann. d. Phys. **17**, 30, 1905.
11) F. Eckert, Ber. d. D. Phys. Ges. **15**, 307, 1913.
12) A. Colley, Physik. Zeitschr. **10**. 471 u. 657, 1909, **11**, 324, 1910.
13) W. Romanoff, Ann. d. Phys. **40**, 281, 1913; Ann. d. Phys. **69**, 125, 1922.
14) N. Obolensky, Physik. Zeitschr. **11**, 433, 1910.
15) H. Rukop. Ann. d. Phys. **42**, 485, 1913.
16) K. Iwanow, Ann. d. Phys. **65**, 481, 1921.
17) R. Weichmann, Ann. d. Phys. **66**, 501, 1921.
18) A. Colley, Ber. d. Warsch. Univ. 1915.
19) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **44**. 177, 1914.
20) L. Brillouin, Ann. d. Phys. **44**, 203, 1914.
21) W. Möbius, Ann. d. Phys. **62**, 293, 1920.
22) J. D. Tear, Phys. Rev. **21**, 611, 1923.
23) E. Frankenberger, Ann. d. Phys. **82**, 395, 1927.
24) W. Romanoff, Handb. d. Phys. **15**, 525, 1927. Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. (Phys. Teil) **58**, 573, 1926.
25) P. Debye, Handb. d. Radiol. **6**, 643, 1925.
26) H. Barkhausen u. K. Kurz, Physik. Zeitschr. **21** 1, 1920.
27) E. Bill u. I. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922.
28) M. T. Grechowa, Zeitschr. f. Phys. **35**, 50 u. 59, 1925; **38**, 621, 1926.
29) A. Scheibe, Zeitschr. f. Hochfrequenz **27**, 1, 1926.
30) G. Potapenko, Verh. d. Wiss. Forsch.-Inst. f. Phys. u. Kryst. d. Mosk. Univ. Nr. 6, 1926.

F. Hund (Göttingen), Fortschritte der Systematik und Theorie der Molekelspektren.

Es ist jetzt etwa zwei Jahre her, daß unsere Kenntnis von der Systematik der Atomspektren sich ziemlich plötzlich in eine (an der großen Fülle der Erscheinungen gemessen) überraschend übersichtliche und einfache Form bringen ließ. Es konnte nun die Frage auftauchen, ob es an der Zeit sei, das zunächst noch verwickelter aussehende empirische Material über Molekelspektren ebenso übersichtlich zu ordnen und, da die neue Quantenmechanik die Möglichkeit exakter Rechnung bot, vielleicht eine exakte Theorie der Molekelspektren zu geben. Von dem Ziel, das sich hier zeigte: übersichtliche Systematik und qualitative Beschreibung der Molekelspektren und weiter: quantitative Berechnung von Termen ist in der Zwischenzeit auch der erste Teil noch nicht ganz erreicht worden. Aber es sind Ansätze da, und über einige von ihnen möchte ich hier berichten. Auf eine Darstellung der Fortschritte in der speziellen Kenntnis der einzelnen Spektren muß ich verzichten, ich darf da wohl auf die zusammenfassenden Berichte von Mecke und Guillery[1]) hinweisen. In bezug auf Systematik und Theorie beschränke ich mich auf die letzte Zeit.

1) R. Mecke, Physik. Zeitschr. **26**, 217, 1925; R. Mecke u. M. Guillery, ebenda **28**, 479 u. 514, 1927.

Die Entwicklung der theoretischen Kenntnis der Molekelspektren war bekanntlich so erfolgt: Erst deutete man Schwingungs- und Rotationsanteil (1916—22, Schwarzschild, Heurlinger, Lenz, Kratzer u. a.), in neuester Zeit erst die Elektronenbewegung. Interessant ist für diese letzte Entwicklung ein Vergleich mit der Deutung der Atomspektren. Nachdem die Erklärung der einfachen Spektren durch Bohr und Sommerfeld gelungen war, konnte man (etwas schematisierend) folgende Stufen unterscheiden:

1. die Systematik (Landé, Multiplett-Analyse),
2. das Modell (Russell-Saunders, Pauli, Heisenberg, Hund, Goudsmit-Uhlenbeck),
3. die Quantenmechanik.

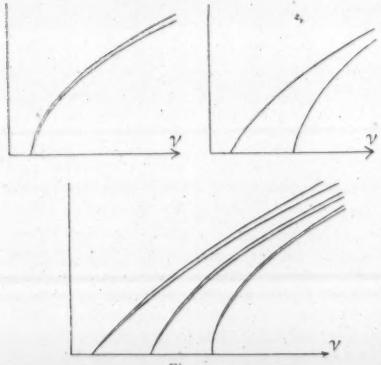


Fig. 1.

Die rasche Entwicklung der Theorie der Molekelspektren schloß sich an diese an:

1. eine Systematik der Elektronenterme der Molekeln versuchte man zuerst durch Aufsuchen von Analogien zu den Atomspektren;
2. durch Übernahme der bei den Atomen bewährten Modellvorstellungen gewann man eine ins einzelne gehende Systematik der Feinstrukturen;
3. Anfänge einer Systematik der Grobstruktur lieferte erst die Anwendung der Quantenmechanik; sie erlaubte außerdem exaktere Aussagen über Rotations- und Schwingungsterme.

I. Systematik der Molekelspektren.

Multipletts. Die ersten Ansätze zu einer Systematik der Molekelspektren bestanden in der Suche nach Analogien zu den Atomspektren, und zwar beschäftigte man sich zunächst mit den „Multipletts". Fig. 1 stellt Beispiele von solchen mehrfachen Bandentermen dar (Abszisse ist der Termwert, Ordinate die der Rotation entsprechende Laufzahl); sie zeigt Fälle, wo die Aufspaltung mit verschwindender Rotation null wird, und Fälle, wo sie mit verschwindender Rotation endlich bleibt. Auf Grund von damals noch wenigen Beispielen vermutete Mecke[1]) einen Wechsel von geradzahliger und ungeradzahliger Multiplizität im periodischen System der Elemente, also einen Wechselsatz, der dem bei den Atomspektren gültigen analog ist. Genauere Aussagen konnten über die Größe der Aufspaltung in einigen Bandenspektren gemacht werden. Mecke[2]) zeigte, daß sie in den Dublettermen der Molekelreihe MgF, $MgCl$ ... $BaBr$, BaJ wenig von der Aufspaltung des tiefsten p-Terms der benachbarten Alkaliatome abweicht und durch eine Formel darstellbar

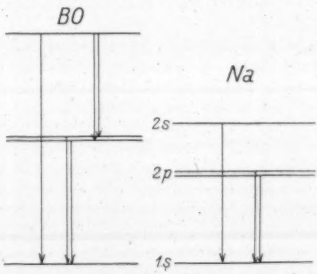


Fig. 2.

ist, die der Landéschen (für Atome gültigen) analog ist. Später deckten Birge, Mulliken[3]) und Mecke[4]) noch andere entsprechende Analogien auf. Damit war die Vermutung nahegelegt, daß die Molekelmultipletts, deren Aufspaltung mit verschwindender Rotation endlich blieb, eine ähnliche Ursache hatten wie die Atommultipletts.

Valenzelektronen. Einen wesentlichen Schritt vorwärts in der Erkenntnis des Zusammenhangs von Molekel- und Atomspektren tat Mulliken[5]). Er erkannte die Ähnlichkeit der Termfolge in den Spektren BO, CN, CO^+, N_2^+ und dem Spektrum des Atoms Na. Er führte sie darauf zurück, daß alle diese Gebilde außer den He-ähnlichen Innenschalen $9 = 8 + 1$ Elektronen besäßen, daß acht davon eine abgeschlossene Schale bildeten und das eine über-

1) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **28**, 261, 1924.
2) R. Mecke, Naturwissenschaften **13**, 755, 1925.
3) Vgl. die später genannten Arbeiten.
4) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **36**, 795, 1926.
5) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 561, 1925.

zählige Elektron im wesentlichen für das Spektrum verantwortlich sei. Fig. 2 zeigt die Termfolge bei BO und Na. Sie zeigt auch, daß es bei Molekeln vorkommen kann, daß zwei Terme, die mit demselben dritten kombinieren, auch miteinander kombinieren; bei Atomen tritt ja so etwas unter normalen Umständen nicht auf (Auswahlregel von Russell und Laporte). Birge[1]) wies auf die Ähnlichkeit der Spektren von CO und N_2 mit dem von Mg hin; diese Gebilde haben außer den He-ähnlichen Schalen $10 = 8 + 2$ Elektronen. Mit diesen Betrachtungen war in die Systematik der Molekelspektren eine Vorstellung eingeführt, die für die Atomspektren sehr fruchtbar gewesen war, nämlich die Unterscheidung von abgeschlossenen Schalen und äußeren Elektronen. Das Spektrum hing im wesentlichen nur von den letzteren ab.

Systematik der Feinstruktur, Modell. Es ergab sich nun die Aufgabe, die genauen Regeln für die Feinstrukturen aufzustellen (Komponentenzahl, Zählung der Rotationsquantenzahl usw.) Diese Aufgabe wurde zunächst von Mulliken[2]) auf Grund des empirischen Materials in Angriff genommen. So wichtig seine Ergebnisse sind, so lassen sie sich doch in der hier gebotenen Kürze nicht darstellen. Wir sind auch heute nicht mehr auf seine damalige Formulierung angewiesen, da die Betrachtung des Molekelmodells eine noch allgemeinere Darstellung ermöglichte. Mittlerweile hatte ja die Systematik der Atomspektren einen gewissen Abschluß gefunden, und die Vorstellung vom magnetischen Elektron hatte eine einfache modellmäßige Deutung ermöglicht. Man hatte also bewährte Vorstellungen über die Wechselwirkung von Elektronen. Ihre Anwendung auf die Feinstruktur von Molekelspektren (Hund[3])) zeigte, daß sie von einer Reihe wesentlicher Züge Rechenschaft geben konnten und allgemeine Regeln für die Systematik lieferten. Gleichzeitig ergaben sie eine Begründung und Deutung einer von Birge und Mulliken[4]) eingeführten Bezeichnung der Molekel-Elektronenterme durch die Zeichen ^1S, ^2S, ^1P, ^2P ...

Das früher Gesagte zeigte, daß man bei den Elektronentermen der Molekeln schon empirisch zwischen Grob- und Feinstruktur unterschieden und die letztere mit der Multiplettstruktur der Atomterme verglichen hatte. Die Modellvorstellung lieferte den Grund: im Falle niedriger Kernladungen gab die Wechselwirkung der Elektronenladungen miteinander und mit den Kernen den Hauptanteil der Energie; der Einfluß der magnetischen Momente der Elektronen konnte als kleine Störung angesehen werden und gab die Feinstruktur. Eine genaue Systematik der Grobstruktur war noch nicht möglich; dazu verhalf erst später die neue Quantenmechanik. Man konnte nur sagen, daß im Falle langsamer Kernbewegung der Drehimpuls der Elektronenschwerpunkts-Bewegung konstant ist und daß außer ihm eine Quantenzahl (i_l bei Hund) entspricht. Sie spielt für die Struktur der Molekelspektren eine ähnliche Rolle wie bei Atomen die (für Zeemaneffekt und Feinstrukturtyp wichtige) resultierende azimutale Quantenzahl l. Sie bestimmt auch den Buchstaben S, P, D ... [für $i_l = 0, 1, 2$ ...] in der Birge-Mullikenschen Bezeichnung (die Buchstaben haben also eine etwas andere Bedeutung als bei Atomen).

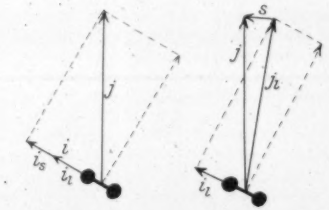


Fig. 3 u. 4.

Die Feinstruktur der Bandenterme selbst war (wie bei Atomen) durch die Einstellungen der Resultierenden s der Eigendrehimpulse der Elektronen bedingt. Zwei einfache, als Grenzfälle wichtige Kuppelungsverhältnisse ließen sich leicht übersehen; sie seien hier angegeben um zu zeigen, daß auch bei Molekeln ganz ähnlich wie bei Atomen die Zusammensetzung von Drehimpulsvektoren die Termmannigfaltigkeit liefert. Wenn der Einfluß der Rotation klein ist gegen den von s, so stellt sich in erster Näherung der Drehimpuls s mit einer wie s ganz- oder halbzahligen Komponente i_s parallel zu i_l, d. h. zur Kernverbindung. Für $i_l > 0$ gibt es $2s + 1$ äquidistante Feinstrukturterme; an jeden schließt sich eine Folge von Rotationstermen an. $2s + 1$ ist die Zahl in der Bezeichnung ^1S ^2S ^1P ... Das Vektorengerüst zeigt Fig. 3; j ist der Gesamtdrehimpuls. Wenn der Einfluß der Rotation groß ist gegen den von s, so haben wir in erster Näherung eine durch den Gesamtdrehimpuls j_e von Kernen und Elektronenbahnen (Fig. 4) bestimmte Folge von Rotationstermen, die dann einzeln wegen der Zusammensetzung von j_e mit s zu j in $2s + 1$ Komponenten

1) R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.
2) R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 144, 1926; Phys. Rev. **28**, 481 u. 1202, 1926.
3) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **36**, 657, 1926.
4) R. T. Birge l. c., R. S. Mulliken l. c. (Fußn. 1 u. 2 S. 784.

aufspalten. Die meisten empirisch gefundenen Feinstrukturtypen (Fig. 1) ließen sich als Übergänge zwischen den beiden genannten Kopplungsfällen deuten. Weiter ließen sich die feinen Dublettaufspaltungen, die mit verschwindender Rotation null werden, erklären. Es ließen sich weiter sehr bestimmte Aussagen machen über die Größe der „Null-Lücke" von Banden, die durch die ausführlichen Untersuchungen von Mulliken[1]) bestätigt wurden. Mulliken[2]) machte weitere Anwendungen des Modells auf Intensitätsfragen.

II. Quantenmechanik der Molekelspektren.

Die bisher erwähnten korrespondenzmäßigen Überlegungen über Molekelspektren lösten nur einen Teil der gestellten Aufgabe. Genaue Angaben der Termwerte oder der Intensitäten konnte nur die neue Quantenmechanik liefern. Am dringendsten war ihre Anwendung auf die Frage der Grobstruktur der Elektronenterme, wo man korrespondenzmäßig wenig erreicht hatte. Zuerst angewandt wurde sie auf die Kernbewegung.

Kernbewegung. Das Modell für die zweiatomige Molekel ohne Drehimpuls der Elektronen war der schwingende Rotator (zwei Massenpunkte, die durch eine elastische Kraft aneinander gebunden waren). Frl. Mensing[3]) behandelte ihn mit Hilfe der Matrizenrechnung; Fues[4]) rechnete ihn (mit Einschluß des kontuierlichen Spektrums) nach Schrödingers Methode. Das zunächst wichtigste Ergebnis war die Energieformel

$$W = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{8\pi^2 A} j(j+1) + \ldots$$

(ν Schwingungsfrequenz, n Schwingungsquantenzahl, A Trägheitsmoment, j Rotationsquantenzahl); es ergaben sich auch mehrere hier weggelassene höhere Glieder. Die Rotationsenergie zeigte sich also dem empirischen Befund entsprechend bis auf eine additive Konstante proportional den Quadraten von $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots$ Damit war eine Schwierigkeit weggeschafft, der man bisher nur künstlich durch Einführung eines Elektronendrehimpulses Herr werden konnte.

Das Modell für die mehratomige Molekel ist der Kreisel. Dennison[5]) berechnete Termwerte und Strahlungsintensitäten beim symmetrischen Kreisel mit Matrizen, Reiche und Rademacher[1]) sowie Kronig und Rabi[2]) mit Schrödingers Methode. Auch hier ergaben sich kleine Abweichungen von den mit der alten Quantentheorie erzielten Ergebnissen.

Wesentlich neue Eigenschaften lieferte die Quantenmechanik bei der Elektronenbewegung der Molekeln und bei der Kernbewegung von Molekeln mit gleichen Kernen.

Elektronenbewegung. Die Termwerte einer Molekel lassen sich in erster Näherung additiv zusammensetzen aus dem Anteil der Kernbewegung und aus einem Elektronenanteil. Der letztere entspricht einer Bewegung der Elektronen um fest gedachte Kerne, deren Abstände nachher so zu wählen sind, daß sie Gleichgewichtsabstände der Kernschwingungen sind. Die Elektronenbewegung in der zweiatomigen Molekel läßt sich also zurückführen auf ein Zweizentrenproblem mit mehreren Elektronen. Die Behandlung dieses Problems nach dem Korrespondenzprinzip begegnete einer wesentlichen Schwierigkeit, die mit dem Vorhandensein zweier Gebiete tiefen Potentials zusammenhängt und die ich zunächst an einem anderen, aber einfacheren Beispiel erläutern möchte. Ein Massenpunkt mit einem Freiheitsgrad bewege sich unter dem Einfluß eines Potentials $U(x)$, das zwei Minima (Gleichgewichtslagen) hat (Fig. 5). In der klassischen Mechanik gibt es drei Bewegungstypen. Ist die Gesamtenergie kleiner als die Potentialschwelle zwischen den Gleichgewichtslagen, so schwingt der Massenpunkt um die eine (Typ I) oder um die andere Gleichgewichtslage (Typ II). Ist die Gesamtenergie größer, so geht die Bewegung durch beide Gewichtslagen (Typ III). Rückt die Energie in die Nähe der Schwelle, so wird die Periode der Bewegung immer länger und in der Grenze unendlich (Limitationsbewegung). Eine Übertragung dieses Ergebnisses in die Quantentheorie mit Hilfe von Korrespondenzbetrachtungen oder durch Berechnung der Phasenintegrale war ohne Willkür nicht möglich. Ganz ähnlich ist es beim Zweizentrenproblem mit einem Elektron. Auch hier fanden Pauli und Nissen drei Bewegungstypen: Bewegungen in der Nähe des einen Zentrums, solche in der Nähe des anderen und solche, die zu beiden Zentren gehören.

In der Quantenmechanik löste sich diese Schwierigkeit in überraschend einfacher Weise

1) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 637, 1927.
2) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 921, 923, 1927.
3) L. Mensing, Zeitschr. f. Phys. **36**, 814, 1926.
4) E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367 u. **81**, 281, 1926.
5) D. M. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926.

1) F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. **39**, 444, 1926. F. Reiche u. H. Rademacher, ebenda **41**, 453, 1927.
2) R. de L. Kronig, Nature **118**, 805, 1926. R. de L. Kronig u. I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927.

(Hund[1]). Wir wollen auch hier wieder das einfache Bild des Potentials mit zwei Gleichgewichtslagen betrachten (Fig. 5). Bekanntlich liefert die Quantenmechanik bei einem bewegten Teilchen in Fällen, wo die klassischen Bewegungen periodisch sind, eine Folge diskreter Energiestufen und für jeden dieser Energiewerte eine Funktion ψ der Koordinaten, deren Quadrat[2]) (nach Born) die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß das Teilchen gerade die angegebene Koordinate hat. In unserem Falle ergibt sich

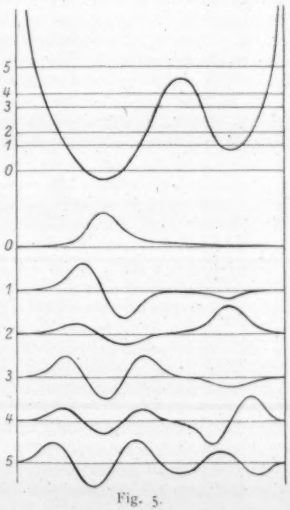


Fig. 5.

eine einfach geordnete Folge von Energiestufen $W_0, W_1, W_2 \ldots$ und zu jeder eine Funktion ψ, die in keinem Teilgebiet identisch verschwindet (in Fig. 5 sind die ersten dieser Funktionen gezeichnet). Der Unterschied der Bahntypen fällt also fort. Auch wenn die Energie kleiner ist als das Potential an der Schwelle, kann die Partikel mal in der Nähe der einen, aber bei der gleichen Bewegung auch mal in der Nähe der anderen Gleichgewichtslage sein. Etwas Ähnliches ergibt sich für das Zweizentrenproblem. Es gibt keine Bewegungen, die ausschließlich in der Nähe des einen oder des anderen Zentrums erfolgen, und alle stationären Zustände lassen sich im Falle eines Elektrons durch die Quantenzahlen $n_\xi\, n_\eta\, n_\varphi$ numerieren, die den elliptischen Koordinaten $\xi\ \eta\ \varphi$ entsprechen und die alle von 0 bis ∞ laufen.

Dies ist natürlich nur eine Abzählung der Terme, die über ihre Lage nur wenig aussagt. Man kommt aber (auch im Falle vieler Elektronen) noch weiter. Man kennt ja die Lösungen für den Fall sehr weit getrennter Kerne, es sind die Terme getrennter Atome oder Ionen, und für sehr nahe Kerne, es sind nahezu die Terme eines Atoms. Eine einfache Betrachtung zeigt nun, daß jeder Term des Zweizentrenproblems mit vielen Elektronen bei Auseinanderführen der Kerne entweder in einen Term eines Atoms (Ions) mit dem einen Kern oder in einen Term eines Atoms (Ions) mit dem anderen Kern übergeht. Ferner zeigt sich, daß beim Zusammenführen der Kerne jeder Term des Zweizentrenproblems in einen Term des so entstehenden Atoms übergeht. An unserem eindimensionalen Bild können wir etwas Analoges zeigen. Bei Erhöhung der Potentialschwelle bis zu unendlicher Höhe geht jede Eigenfunktion (s. Fig. 5) entweder in eine solche des linken Teilgebietes oder in eine solche des rechten Teilgebietes über. Im gezeichneten Fall werden ψ_0 und ψ_1 bei der genannten Erhöhung im rechten Teilgebiet identisch 0; ψ_2 wird im linken Teilgebiet identisch 0, ψ_3 wieder im rechten.

Diese Tatsachen geben die Möglichkeit der qualitativen Interpolation von Termen des Zweizentrenproblems zwischen Termen von Atomen oder Ionen, die aus den Atomspektren mindestens angenähert bekannt sind.

Die Molekel unterscheidet sich vom Zweizentrenproblem dadurch, daß die Lage der Kerne durch die Bewegung selbst erst bestimmt wird. Wenn man die Energie des Zweizentrenproblems als Funktion des Kernabstandes genau kennt, könnte man den Kernabstand der Molekel durch das Minimum bestimmen. So aber ist man nicht einmal in allen Fällen sicher, ob ein solches Minimum existiert. Unsere qualitative Mannigfaltigkeit der Terme des Zweizentrenproblems enthält also vielleicht mehr Terme als die Molekel. Auf jeden Fall aber lassen sich die Molekelterme den Termen der getrennten Atome oder Ionen zuordnen und den Term des Atoms, das entsteht, wenn man die Kerne, oder auch, wenn man innere abgeschlossene Teile zusammenführt. Die erste Zuordnung ist wichtig für die theoretische Auffassung der Bandenkonvergenzstellen, auf deren Bedeutung Franck[1]) hingewiesen hat. Die zweite Zuordnung rechtfertigt die Mulliken-Birgesche Analogie der Molekelspektren zu den Atomspektren (und ändert sie etwas ab).

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **40**, 742, 1927.
2) Im Falle nichtreeller ψ nimmt man $\psi\overline{\psi}$.

1) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **63**, XXI Part 3 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

Termberechnungen. Wir kommen jetzt zu quantitativen Ergebnissen über Molekelterme. Eine allgemeine mathematische Darstellung der Terme der einfachsten Molekel, des H_2^+-Ions, liegt noch nicht vor. Burrau[1]) lieferte eine genaue numerische Berechnung des Grundterms, der sich an empirisch bekannten Daten prüfen ließ. Unsöld[2]) gab (ohne Berücksichtigung der Resonanz wegen der Gleichheit der Kerne) eine Störungsrechnung des gleichen Terms. Die Frage, welche Terme des Zweizentrenproblems wirklich Termen der Molekel entsprechen, griffen Heitler und London[3]) an. Sie fanden (allerdings unter Weglassung der magnetischen Wechselwirkung der Elektronen), daß es in der Tat Fälle gibt, wo kein Gleichgewicht existiert. Sie erhielten ferner eine genäherte Bestimmung der Eigenschaften des tiefsten Terms der Wasserstoffmolekel. Eine genauere störungstheoretische Berechnung gab Sugiura[4]) in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die allgemeine formale Störungsrechnung der Terme einer Molekel (Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsanteil) und eine Reihenentwicklung gibt eine Arbeit von Born und Oppenheimer[5]).

Gleiche Kerne. Ganz neue Ergebnisse lieferte die Anwendung der Quantenmechanik im Falle gleicher Kerne. Die Terme zerfallen hier genau wie bei mehreren Elektronen in mehrere Systeme, die nicht miteinander kombinieren. Heisenberg[6]) erkannte, daß auf diese Weise der bei einigen Molekeln mit zwei gleichen Kernen empirisch festgestellte Intensitätswechsel in der Folge der Rotationslinien erklärt werden kann. Die Linien gehören nämlich abwechselnd dem einen und dem andern von zwei Termsystemen an; da diese Systeme nicht miteinander kombinieren, kann man ihnen verschiedene statistische Gewichte zuschreiben.

Bei den Atomen wissen wir, daß von den nach der Quantenmechanik möglichen nichtkombinierenden Termsystemen nur dasjenige wirklich auftritt, dessen Eigenfunktionen (unter Mitberücksichtigung der magnetischen Momente der Elektronen) bei Vertauschung zweier Elektronen mit -1 multipliziert werden, also in den Elektronen „antisymmetrisch" sind. Man kann auch die Hypothese machen, daß bei Kernen etwas Entsprechendes gilt, daß also auch von den nichtkombinierenden Termsystemen, die bei gleichen Kernen auftreten, nur eines existiert. Um im Einklang mit der Erfahrung zu bleiben, muß man dann annehmen, daß die Kerne der Molekeln mit Intensitätswechsel (z. B. N_2) außer Masse und Ladung noch eine neue Eigenschaft haben, vermöge derer sie sich verschieden gegeneinander stellen können. Bei dem verwickelten Bau der Kerne ist das auch nicht verwunderlich. Interessant ist jedoch, daß man auch bei Wasserstoffkernen so etwas annehmen muß. Da die Analyse des Viellinienspektrums vorläufig noch im Argen lag, bemerkte Hund[1]) als Kriterium die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und zeigte, daß man ihren eigenartigen Verlauf verstehen konnte, wenn man auch hier verschiedenes statistisches Gewicht der beiden (im Falle von Kernen ohne ausgezeichnete Richtung) nicht kombinierenden Termsysteme annahm oder wenn man den Kernen eine neue gerichtete Eigenschaft gab und nur die Existenz eines einzigen Termsystems annahm. Dennison[2]) deckte eine Lücke in den Überlegungen auf und erhielt das Ergebnis: die spezifische Wärme war zu verstehen, wenn man den H-Kernen eine gerichtete Eigenschaft gab und genau wie bei Elektronen nur die Existenz des antisymmetrischen Termsystems annahm. Es scheint also, als gäbe es so etwas wie einen „Spin" auch beim Wasserstoffkern und als gälte für diese Kerne die gleiche Statistik wie für Elektronen.

Es mag noch erwähnt werden, daß He_2 und O_2 keinen Intensitätswechsel haben; die Kerne von He und O hätten also keine ausgezeichnete Richtung.

Die Verhältnisse bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen sind ebenfalls untersucht worden. Es ergab sich ein interessanter Beitrag zur Auffassung der Enantiomorphie[3]).

Fassen wir zum Schluß noch einmal den Stand der Systematik und Theorie der Wechselspektren zusammen, so können wir sagen: Wir haben die Prinzipien für eine Systematik der Grobstruktur und der Feinstruktur der Elektronenterme, die die Aufstellung eines qualitativen Termsystems für jede einzelne Molekel ermöglicht. Wir kennen genau den Beitrag der Kernbewegung an den Termen, wir können in einfachen Fällen Elektronenterme berechnen, und wir haben einen neuen Ansatz zur Erforschung der Kerne.

1) Ö. Burrau, Naturwissenschaften **15**, 16, 1927; K. Danske Vid. Selsk. math.-phys. Meddel. **7**, Nr. 14, 1927.
2) A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. **43**, 563, 1927.
3) W. Heitler u. F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
4) Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys.; im Erscheinen.
5) M. Born u. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys.; im Erscheinen.
6) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927.

1) F. Hund Zeitschr. f. Phys. **42**, 92, 1927.
2) D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 483, 1927. Vgl. auch die inzwischen vollendete Analyse des ultravioletten H_2-Spektrums durch T. Hori, Zeitschr. f. Phys. **44**, 834, 1927.
3) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **43**, 805, 1927.

Martin Brendel, Clemens Schaefer, Ludwig Schlesinger, Bericht über den Band XI, I der Gesammelten Werke von C. F. Gauß. (Vorgetragen in Kissingen am 19. September 1927.)

Die von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen veranstaltete Ausgabe von C. F. Gauß' Gesammelten Werken hat 1863 mit dem Abdruck der Disquisitiones Arithmeticae begonnen und war bis zum Jahre 1917 auf zehn Bände angewachsen. Der vorletzte Band XI, I des ganzen Opus ist eben im Druck fertiggestellt (der letzte, XII. Band befindet sich im Druck), und wir haben die Ehre, ihn der Versammlung vorzulegen.

Wie der vor 10 Jahren, mitten im Kriege erschienene Band XI, I[1]) Nachlaßstücke und Briefstellen als Nachträge zu den der reinen Mathematik gewidmeten Bänden I—V gebracht hatte, so enthält der vorliegende Band XI, I solche Nachträge zur Physik und Astronomie, ergänzt also die Bände V, VI und VII.

Er bringt zunächst Physikalisches, bearbeitet, von Cl. Schaefer.

Im ersten Abschnitt finden wir an erster Stelle amtliche Berichte über die Darstellung des hannöverschen Normalfußes und Normalpfundes; daran schließt sich Briefwechsel über das d'Alembertsche Prinzip und das Prinzip des kleinsten Zwanges, über Maß und Messen, über den Nachweis der Erdrotation mit Hilfe des Foucaultschen Pendels und über verschiedene sonstige Gegenstände der Mechanik, wie Kapillarität, Abhängigkeit der Elastizität von der Temperatur, Aufstellung von Schußtafeln für die Artillerie, Brownsche Molekularbewegung. Der zweite Abschnitt: Magnetismus und Galvanismus, bringt auch zunächst einen amtlichen Bericht über die Errichtung des magnetischen Observatoriums in Göttingen, dann eine Reihe von Stücken aus dem Nachlaß, die sich auf Erdmagnetismus, Galvanismus (Multiplikations- und Zurückwerfungsmethode) und das Ohmsche Gesetz beziehen. Bei dieser Gelegenheit führt Gauß den Begriff der Kraftröhre ein und teilt das elektrische Feld durch Flächen gleichen Potentials und durch Kraftröhren in Zellen, wie es später durch Faraday und Maxwell geläufig worden ist. Daran schließt sich Briefwechsel mit Gerling, Olbers, Schumacher, Bessel und Encke über Gauß' magnetische Untersuchungen an, der einen vollständigen Einblick in die Entstehung dieser Untersuchungen gewährt. Der dritte Abschnitt Dioptrik, bringt aus dem Nachlaß einen „neuen Algorithmus", der einem Eulerschen Algorithmus verwandt ist, und der zur Durchrechnung eines zentrierten Linsensystems verwendet wird. Im Anschluß hieran folgt eine sich auf eben diesen Algorithmus stützende Analyse von Gaußschen Fernrohren. Weiter folgen die Daten und die Durchrechnung für das berühmte Gaußsche achromatische Doppelobjektiv, sowie Briefwechsel über die Konstruktion achromatischer Objektive, über Helligkeit in optischen Instrumenten und über photometrische Probleme für Zwecke der Astronomie. Im letzten Abschnitt „Elektrizität und Magnetismus" ist zunächst Briefwechsel zwischen Gauß und Weber abgedruckt, der sich auf das Problem der Voltaschen Kontaktelektrizität sowie auf den elektrischen Telegraphen bezieht; es ist dies die einzige Stelle in den Werken, wo vom elektrischen Telegraphen, dieser wohl populärsten Leistung des Princeps Mathematicorum die Rede ist. Der hierauf folgende Nachlaß enthält den Anfang einer größeren Abhandlung mit dem Titel „Zurückführung der Wechselwirkung zwischen galvanischen Strömen und Magnetismus auf absolute Maße", in deren erstem Teile die Theorie des Multiplikators mit Hilfe des Biot-Savartschen Gesetzes entwickelt und mit ihm die Messung von Stromstärken im absoluten Maße wirklich durchgeführt wird. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Ampèreschen Theorie, bricht aber gleich nach den ersten Sätzen ab; immerhin erkennt man, daß Gauß damals (1835) das Problem in Angriff genommen hatte, das dann später Weber in seinen elektromagnetischen Maßbestimmungen gelöst hat.

Auf die Physik folgen kleinere Beiträge zur Chronologie, die Alfred Loewy bearbeitet hat, und die Ergänzungen zu den im Bande VI enthaltenen Aufsätzen über die Bestimmung des Osterfestes geben; der Rest des Bandes ist der eigentlichen Astronomie gewidmet und gliedert sich in:

I. Theoretische Astronomie,
II. Praktische und sphärische Astronomie, die Martin Brendel bearbeitet hat, und
III. Bewegung des Sonnensystems, bearbeitet von Otto Birck.

Die Nachlaßstücke zur theoretischen Astronomie beziehen sich auf die ältesten Versuche von Gauß, die Bahn des ersten entdeckten kleinen Planeten, der Ceres, zu bestimmen. Diese Versuche sind zwar verschieden von den vollkommeneren Methoden der Theoria Motus, sie zeigen aber, wie Gauß die Aufgabe gleich am wesentlichsten Punkte anzufassen wußte. Von den

[1]) Die Bände X und XI erscheinen in je zwei Abteilungen, von denen nur die ersten, X, 1 und XI, 1 Schriften von Gauß enthalten, während die zweiten, X, 2; XI, 2 aus Aufsätzen über die wissenschaftliche Tätigkeit von Gauß auf den verschiedenen Gebieten bestehen.

auf die praktische Astronomie bezüglichen Stücken ist am wichtigsten der vom Reichenbachschen Meridiankreis handelnde Abschnitt, wo Stellen aus dem Briefwechsel von Gauß mit Bessel und Olbers nebst vielen Nachlaßnotizen abgedruckt sind. Der Beginn wirklich präziser astronomischer Fundamentalbeobachtungen ist eng mit den Namen Bessel und Gauß verbunden. Bessel verstand es, die wertvollen und scharfen Beobachtungen Bradleys in Greenwich so zu bearbeiten, daß daraus die astronomischen Konstanten mit einer bis dahin ungekannten Genauigkeit bestimmt werden konnten, und bald darauf gelangte er in Königsberg ebenso wie Gauß in Göttingen in den Besitz von Instrumenten, insbesondere aus den Werkstätten von Repsold und Reichenbach, die die ersten Grundlagen zum Fortschritt der beobachteten Astronomie ausmachten, nachdem vorher die englischen Werkstätten die präzisesten Instrumente gebaut hatten. Beide, Bessel sowohl wie Gauß, mußten sich eingehend mit der Prüfung der Instrumente und mit der Erprobung der verschiedenen Beobachtungsmethoden beschäftigen, ehe die Beobachtungen selbst die erwünschte Genauigkeit erreichen konnten. Bessel gelang es auch, die Früchte seiner Beobachtungen zu ernten und er kann damit als der Begründer unserer Präzisionsastronomie bezeichnet werden, während Gauß, mit zuviel anderen Dingen beschäftigt, seine Beobachtungen nicht zum Abschluß bringen konnte. Wie befruchtend er jedoch auch hier gewirkt hat, zeigt sein Briefwechsel mit Bessel und Olbers. Unser Band bringt noch zahlreiche kleinere Notizen über die verschiedenartigsten Gegenstände und Fragen der praktischen und sphärischen Astronomie, dann aber zum Schluß die bisher so gut wie unbekannt gebliebenen Untersuchungen von Gauß über die Bewegung des Sonnensystems in der Bearbeitung von O. Birck. Die hier zusammengestellten Nachlaßstücke und Briefstellen zeigen, daß Gauß auf diesem, wie auf zahlreichen anderen Gebieten, die Arbeiten und Ergebnisse späterer Forscher vorweggenommen hat, ohne bei seinen Lebzeiten etwas darüber veröffentlicht zu haben. Die Preisfrage der Göttinger Sozietät von 1819 und eine Stelle in Humboldts Kosmos sind die einzigen Spuren, die von diesen Untersuchungen von Gauß in die Öffentlichkeit gedrungen waren.

Die an dem Beispiel der Bewegung des Sonnensystems sich zeigende Eigenart der Gaußschen Produktion hat die Herausgabe seiner Werke zu einer überaus schwierigen Aufgabe gestaltet, indem der Schwerpunkt der Arbeit stets in der Erschließung und Enträtselung der zum Teil sehr fragmentarischen Nachlaßstücke lag. — Diese Nachlaßnotizen in Verbindung mit dem sehr ausgedehnten Briefwechsel, den Gauß mit näheren und fernerstehenden Freunden und Kollegen geführt hat, überwiegen auch rein quantitativ das, was Gauß getreu seinem Wahlspruch pauca sed matura selbst durch den Druck veröffentlicht hat und so kommt es, daß die Bände von Gauß' Werken jeweils bei ihrem Erscheinen über das historische und persönliche Interesse hinaus unmittelbare Beziehungen zu der wissenschaftlichen Forschung der Gegenwart gewinnen. Auch bildet in diesem Sinne der Briefwechsel von Gauß einen integrierenden Bestandteil seiner Werke und so dürfen wir hier darauf hinweisen, daß zu den bereits veröffentlichten Briefsammlungen von Gauß mit Schumacher, Bessel, Olbers, Bolyai nunmehr auch der Briefwechsel mit Christian Ludwig Gerling getreten ist, den Clemens Schaefer im Auftrage der „Marburger Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften" zum 400jährigen Jubiläum der Universität Marburg herausgegeben hat (bei Otto Elsner Verlagsgesellschaft m. b. H., Berlin). Er enthält auf 820 Seiten 388 Briefe, von denen 163 auf Gauß entfallen. Es ist darin die Rede von der Geschichte der Konstruktion des Siebzehnecks, von Nichteuklidischer Geometrie, von geodätischen Problemen mit Beziehung auf die hannöversche und kurhessische Triangulation, von astronomischen Beobachtungen, Erdmagnetismus, Galvanismus und Induktion. Daneben enthält er natürlich eine Fülle von historisch, kulturhistorisch und biographisch wertvollen Daten, die fast alle bedeutsamen Ereignisse berühren, die sich während der 44jährigen Dauer dieses Briefwechsels (1810—1854) zugetragen haben.

L. Ebert und H. v. Hartel (Berlin-Dahlem), Dipolmoment und Anisotropie von Flüssigkeiten.

I. Zwischen den Einzelmolekülen der seit O. Lehmann viel untersuchten anisotropen Schmelzen bestehen besonders starke gegenseitige Richtwirkungen. Wissen wir doch, daß dort in Volumelementen, welche sehr viele Einzelmoleküle enthalten, alle Moleküle in bestimmter Weise gegeneinander orientiert sind[1]). Es ist eine wichtige Frage, auf welche Eigenschaften der Einzelmoleküle diese Wirkungen im wesentlichen zurückzuführen sind. Bekanntlich hat Vorländer[2]) hierfür als wesentlichste Be-

1) S. bes. G. Friedel, Ann. d. Phys. **18**, 273 ff., 1922.

2) D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 1970, 1907.

dingung die langgestreckte Gestalt in Anspruch genommen, ohne allerdings die Bedeutung auch anderer Eigenschaften in Abrede zu stellen[1]). Diese Ansicht stützt er auf ein sehr umfangreiches, großenteils selbst geschaffenes chemisches Material. Zugunsten dieser Ansicht hat bereits Bose in seinen bekannten Arbeiten quantitative Anhaltspunkte entwickelt[2]). — Eine andere Erklärung der starken Richtwirkungen bot sich, nachdem Debye die Möglichkeit aufgezeigt hatte, die Größe fester elektrischer Dipolmomente von Einzelmolekülen zu schätzen bzw. zu messen. Born hat in viel beachteten Arbeiten[3]) zuerst die Meinung ausgesprochen, daß es sich bei der freiwilligen Struktur gewisser anisotroper Flüssigkeiten im wesentlichen um die gegenseitige Ausrichtung der molekularen Dipole handelt, als welche die Einzelmoleküle vieler chemischer Stoffe angesehen werden können[4]). Die von Born gegebene quantitative Theorie entspricht der Weißschen Theorie des Ferromagnetismus: es existiert für jede bestimmte Konzentration n (Zahl im ccm) von Dipolen mit bestimmtem Moment μ eine kritische Temperatur Θ (im magnetischen Falle die „Curietemperatur"), unterhalb welcher eine bestimmte, geordnete Konfiguration der Dipole stabil ist, eben diejenige, wo alle Dipole sich mit ihrer Achse in die günstigste gegenseitige Lage eingestellt haben. Die Theorie liefert zwischen den drei oben eingeführten Größen folgende Beziehung:

$$\Theta = \frac{\mu^2 \cdot n}{1{,}56} \cdot 10^{40}. \qquad (1)$$

Für $T < \Theta$ sind Zustände freiwilliger Anisotropie (nach Friedels [l. c.] Ausdrucksweise „Mesophasen") zu erwarten. Born hat seine Theorie auch an der Erfahrung geprüft und zwar so, daß er aus Θ (berechnet aus dem bekannten Temperaturgang der optischen Doppelbrechung der Mesophasen) und aus der Konzentration n den Wert von μ nach Gl. (1) berechnete, der notwendig wäre um die Tatsache der freiwilligen Struktur durch Dipoleinstellung zu erklären. Diese Werte μ sind bei zwei — chemisch ziemlich verwickelt gebauten — Beispielen $6 \cdot 10^{-18}$ und $7 \cdot 10^{-18}$ (*p*-Cyanbenzolamino-zimts.-akt. amylester, bzw. Nitrobenzoesaures Cholesteryl), d. h. von derselben Größenordnung wie bei vielen anderen unterdessen untersuchten organischen Molekülen, wenn auch nach unseren jetzigen Kenntnissen verhältnismäßig von bedeutender Größe. — Gegenüber diesem, auf eine ganz spezielle Art von Molekularkräften zurückgreifenden Erklärungsprinzip — das von einer Anzahl von Forschern[1]) für wesentlich zutreffend und allgemein anwendbar angesehen wird — hat Oseen[2]) in zahlreichen Arbeiten eine Theorie der anisotropen Flüssigkeiten auf bedeutend allgemeinerer Grundlage entwickelt. Die einzige wesentliche molekulartheoretische Annahme Oseens ist diejenige, daß die potentielle Energie zweier Moleküle von ihrer gegenseitigen Orientierung abhängt. Diese Abhängigkeit kann offenbar verschiedene Gründe haben. Wenn sich auch im allgemeinen genauere Festsetzungen hierüber nicht als zulässig ergaben, tritt doch im Rahmen dieser Theorie ebenfalls die Wichtigkeit des Falles hervor, daß die Einzelmoleküle eine langgestreckte Gestalt besitzen[3]). —

II. Es erhebt sich die Frage, wie man mit Hilfe unabhängiger Versuche die Auswahl unter den vorgeschlagenen molekulartheoretischen Annahmen erleichtern kann. Die Vorländersche Ansicht von der wichtigen Rolle der länglichen Gestalt der Moleküle kann heute auf rein physikalischem Wege noch nicht geprüft werden. Notwendig wäre dies allerdings, um so mehr als die langgestreckte Form der Moleküle aus den Annahmen der klassischen Stereochemie gefolgert wird, wie sie sich etwa aus der van't Hoffschen Lehre vom tetraedrischen Kohlenstoffatom und der Kekuléschen ebenen Ringformel des Benzolkerns ableiten lassen und gegen deren allgemeine Bedeutung neuerdings Einwände erhoben werden[4]). Daß ein Dampfmolekül überhaupt optisch anisotrop ist, läßt sich zwar aus dem Polarisationszustande des vom Dampfe seitlich abgebeugten Lichtes entnehmen[5]); jedoch lassen sich daraus die hier wichtigen Fragen nicht entscheiden, ob die Anisotropie in erster Näherung

1) Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chemie. **105**, 211, 1923.

2) E. Bose, Physik. Zeitschr. **10**, 235, 1909.

3) M. Born, Preuß. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl. 1916, 614; Ann. d. Phys. **55**, 222, 1918.

4) Hierbei muß man sich des Unterschiedes bewußt bleiben, der zwischen einem einfachen Dipol des Momentes μ und einem beliebig verwickelten Polypolsystem besteht, wessen resultierendes Dipolmoment denselben absoluten Wert haben möge. Unter sonst gleichen Bedingungen sind zwar die Drehmomente für die beiden Modelle gleich groß; jedoch wird im allgemeinen die gegenseitige potentielle Energie des einen Molekülpaares andere Werte — bei gleicher Lage der Dipolpaare — annehmen, weil bei dem höheren Polysystem der Dipolterm in der Entwicklung des elektrischen Potentials nicht notwendig eine ausreichende Näherung darzustellen braucht. —

1) z. B. E. Bauer, C. R. **182**, 1541, 1926.

2) C. W. Oseen, Kungl. Svensk. Ak. Handlingar **61**, Nr 16; **63**, Nr. 1 u. Nr. 12, 1922/23; Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 4; Nr. 8; Nr. 13; Nr. 15 (1923); **19 A**, Nr. 5, Nr. 9 (1925).

3) C. W. Oseen, Arkiv usw. **18**, Nr. 4, S. 19; **19 A**, Nr. 9, S. 3.

4) K. Weißenberg, Ber. d. D. chem. Ges. **59**, 1526, 1926; Naturwissenschaften **15**, 662, 1926; L. Ebert u. H. v. Hartel, ebenda S. 669.

5) Vgl. hier über die Zusammenfassung von P. Debye, Handb. d. Radiologie VI, 1924.

durch ein abgeplattetes oder durch ein verlängertes Ellipsoid zu beschreiben ist, und ob es sich um eine Anisotropie der Gestalt oder eine des Brechungsvermögens handelt. — Dagegen läßt sich die Bornsche Theorie quantitativ prüfen, und zwar in mehrfacher Weise. Sie fordert nämlich erstens eine bestimmte Temperaturabhängigkeit der optischen Doppelbrechung einer anisotropen Schmelze, ein Kriterium, das schon von Born (l. c.) benutzt wurde. Charakteristischer jedoch ist wohl eine zweite Prüfung, ob nämlich der absolute Wert des elektrischen Momentes eines Einzelmoleküls, ermittelt aus geeigneten dielektrischen Messungen, hinreichend groß ist, um nach Gl. (1) freiwillige Anisotropie verursachen zu können. Wir haben daher festzustellen gesucht, wie groß die Werte μ bei einigen bekannten anisotrop schmelzenden Stoffen höchstens sein können, und wie groß andererseits nach Gl. (1) μ mindestens sein muß. Die unmittelbare Veranlassung zur Vornahme dieser Messungen ergab sich aus Unterhaltungen mit Herrn Dr. Zocher, der seinerseits zu Zweifeln an der allgemeinen Brauchbarkeit der Bornschen Theorie geführt worden war[1]). —

III. In gewissem Gegensatz zu der oft recht schwierigen Aufgabe den genauen Wert des elektrischen Moments eines Moleküls zu bestimmen, läßt sich meistens mit großer Bestimmtheit eine obere Grenze für μ angeben, d. h. gerade die Aufgabe lösen, welche uns hier für die Einzelmoleküle der anisotropen Flüssigkeiten interessiert. Wir haben zunächst die Molekularpolarisation[2]) der betreffenden Stoffe in benzolischer Lösung gemessen. Der Molenbruch x der gelösten Stoffe —*p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azoxybenzoesäure-äthylester — betrug etwa 0,001; bei dieser geringen Konzentration zeigen die gelösten Stoffe in Benzol das einfache Molekulargewicht[3]). Aus der Dielektrizitätskonstante ε_L und der Dichte d_L der Lösung läßt sich nach der von Debye[4]) empfohlenen Mischungsformel (2) die Molekularpolarisation P_x des aufgelösten Stoffes ermitteln:

$$\frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2} \cdot \frac{M_L}{d_L} = (1 - x) \cdot P_{\text{Benzol}} + x \cdot P_x . \qquad (2)$$

Hier bedeutet x den Molenbruch des gelösten Stoffes und $M_L = (1 - x) \cdot M_{\text{Benzol}} + x \cdot M$ — wo M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bedeutet — das mittlere Molekulargewicht der Lösung. Bei diesen genügend verdünnten Lösungen läuft nach Gleichung (2) die Bestimmung von P_x auf die Messung von zwei Differenzen hinaus: 1. von $\varepsilon_L - \varepsilon_{\text{Benzol}}$, welche in einer Schwebungsapparatur geschah, die an andrer Stelle genau beschrieben wird[1]); 2. von $d_L - d_{\text{Benzol}}$, welche mittelst Pyknometer hinreichend sicher ausgeführt wurde.

P_x enthält nun in erster Näherung Beiträge von zweierlei Natur: a) den Beitrag P_i, der innermolekularer Natur ist, b) den Beitrag P_o, der von der Orientierung der ganzen Moleküle herrührt und welcher Orientierungspolarisation genannt sei[2]); d. h.,

$$P_x = P_i + P_o .$$

Ein Teil von P_i ist die stets bekannte Molekularrefraktion P_e, d. h.

$$P_i \geqq P_e \text{[3]} \quad \text{und daher:} \quad P_o \leqq P_x - P_e ; \qquad (3)$$

dies bedeutet, daß die experimentell zugängliche Differenz $P_x - P_e$ eine obere Grenze für P_o darstellt, die wir mit $(P_o)_{\max}$ bezeichnen wollen. P_o ist bei den benützten, hohen Verdünnungen mit μ durch die Debyesche Formel verknüpft:

$$P_o = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot N \qquad (4)$$

wo N die Anzahl der Dipole im Mol bedeutet, also bei einheitlichen, monomolekularen Stoffen $6{,}06 \cdot 10^{23}$ beträgt. Für Zimmertemperatur nimmt — für unsere Zwecke genügend angenähert — Gleichung (4) folgende Form an:

$$P_o = 22 \cdot \mu^2 \cdot 10^{36} \qquad (5a)$$

oder

$$\mu^2 = 1 \cdot 10^{-36} \cdot \frac{P_o}{22} . \qquad (5b)$$

Nach (3) bekommt man also für μ^2 die Eingrenzung:

$$\mu^2 \leq 1 \cdot 10^{-36} \cdot \frac{P_x - P_e}{22} . \qquad (6)$$

Dabei ist zu bemerken, daß μ^2 wesentlich kleiner sein kann als dieser Grenzwert. —

Den Vergleich von Borns Theorie mit der Erfahrung führen wir so, daß wir aus (1) einen unteren Grenzwert von μ^2 entnehmen und nach (5) das zugehörige P_o ausrechnen, das wir $(P_o)^{\text{theor.}}_{\min}$ bezeichnen. Die Temperatur Θ selbst ist allerdings gerade bei unseren Stoffen nicht bekannt; wir setzen statt ihrer die Klärtemperatur T_u ein, welche bei den von Born (l. c.) berechneten Beispielen stets niedriger liegt als

1) Siehe den gleichzeitig erscheinenden Vortrag von Zocher.

2) Über die hier benutzte Terminologie näheres bei L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 1, 1924.

3) Nach Messungen von Auwers, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 714, 1893, und nach eigenen Messungen.

4) P. Debye, Handb. d. Radiol. VI, 628, 1924.

1) H. v. Hartel; Dissert. der Techn. Hochsch. Wien, 1927.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 1ff.; 1924.

3) $Pi - Pe$ ist die ultrarote Refraktion, auf deren Wichtigkeit bei genauen Bestimmungen von μ zu achten ist, s. z. B. Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 5ff.; **114**, 432, 1925; R. Sänger, Physik. Zeitschr. **28**, 455, 1927.

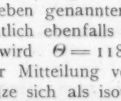
Tabelle I. Orientierungspolarisation P_0 anisotrop schmelzender Stoffe.

Stoff	*p*-Azoxyanisol	*p*-Azoxyphenetol	*p* Azoxybenzoesäure-äthylester		*p*-Azoxybenzol (nicht anisotrop)	
Molekulargewicht M	258	286	342		198	
Molenbruch $x \cdot 10^4$	6,65	13,4	10,6	8,19	12,7	16,3
D. K. d. Lösung ε_L ($\varepsilon_B = 2{,}2440$)	2,2503	2,2565	2,2600	2,2557	2,2532	2,2527
Dichte d. Lösung d_L ($d_B = 0{,}8832$, $d_B^{\prime} = 0{,}8797$)	0,8840	0,8845	0,8842	*0,8801	0,8841	*0,8807
Molekularpolarisation P_x (± 5)	190	190	305	310	130	130
Molekularrefraktion P_ε (± 0,5)	72	81	89		58	
$P_x - P_\varepsilon = (P_o)_{max.}$	120	110	220		70	
$(P_o)_{min.}^{theor.}$	320	405	405		—	

Θ und daher, wenn sie statt Θ eingesetzt wird, μ noch weiter verkleinert. Hiernach wäre unser $(P_o)_{min.}^{theor.}$ in entsprechendem Verhältnis zu klein. Dieses $(P_o)_{min.}^{theor.}$ vergleichen wir nun mit dem aus (3) folgenden Höchstwert $P_x - P_\varepsilon = (P_o)_{max.}$ In der folgenden Tabelle, in die wir auch den Stammkörper der drei optisch anisotropen Flüssigkeiten aufgenommen haben, — das Azoxybenzol, das selbst nicht anisotrop ist — enthalten die ersten sechs Zeilen die Unterlagen für die in der 7. Zeile stehende Größe $(P_o)_{max.}$, während in der 8. Zeile die nach Born berechneten Mindestwerte $(P_o)_{min.}^{theor.}$ angeführt sind.

Die Sicherheit von P_x beträgt etwa ± 5 Einheiten, was sowohl aus den wahrscheinlichen Fehlern der einzelnen eingehenden Größen, als aus Wiederholungen der Versuche hervorgeht[1]). $(P_o)_{max.}$ hat, da P_ε auf weniger als eine Einheit sicher ist, denselben Schwankungsbereich wie P_x. —

Der Vergleich der beiden letzten Zeilen zeigt, daß die theoretische Erwartung nicht erfüllt ist; in allen Fällen ist der theoretische Minimalwert wesentlich größer als der experimentelle Maximalwert.

IV. Die Ergebnisse unsrer Messungen zeigen, daß bei drei bekannten Musterbeispielen anisotroper Schmelzen das feste Dipolmoment viel zu klein ist, als daß die gegenseitige Ausrichtung der Moleküle durch den von Born vorgeschlagenen Mechanismus hervorgerufen sein könnte. Hierbei ist noch zu bemerken, daß die beiden ersten Stoffe nematische Mesophasen bilden, während der dritte Stoff smektisch[2]) befunden wurde. Umgekehrt gestatten unsere jetzigen Kenntnisse über die Größe der bei organischen Molekülen vorkommenden Dipolmomente aber auch zu zeigen, daß Stoffe, die reichlich genügend große Momente besitzen um nach (1) anisotrop zu schmelzen, dies durchaus nicht tun. Ein Beispiel hierfür ist Nitrobenzol (Schmelzpunkt 279° K), wofür der Wert $\mu = 3{,}8 \cdot 10^{-18}$ angegeben wird[1]). Rechnet man auch nur mit dem Werte $3{,}0 \cdot 10^{-18}$, da der andere Wert vielleicht etwas zu groß sein kann[2]), so bekommt man $\Theta = 570°$ K. Noch extremer ist die Lage bei dem 1,8-Dinitronaphtalin  , dessen Moment — wohl wegen der nahezu parallelen Lage der beiden Nitrogruppen — nach vorläufigen Messungen von uns etwa das Doppelte des eben genannten Wertes beträgt. Mit dem vermutlich ebenfalls noch zu kleinem Wert $6 \cdot 10^{-18}$ wird $\Theta = 1180°$ K, während nach freundlicher Mitteilung von Frl. Dr. Birstein die Schmelze sich als isotrop erweist (Schmelzpunkt 443° K).

Die quantitativen Anwendungen zeigen also deutlich, daß das Dipolmoment des Einzelmoleküls keine allgemeine Bedeutung für das Auftreten von Mesophasen hat. Dieser Befund stimmt auch zu unseren Kenntnissen einerseits von der Struktur der Mesophasen, insbesondere der nematischen Phase, als auch andererseits zu den Erfahrungen über das Verhalten der Mesophasen im elektrischen Felde. Innerhalb der Volumelemente der nematischen Phase richten sich die Einzelmoleküle parallel einer ausgezeichneten Achse[3]). Die Translation des Moleküls längs und senkrecht zu dieser Achse kann kontinuierlich vor sich gehen, während ausschließlich um die ausgezeichnete Achse als Drechachse eine kontinuierliche Rotation möglich ist. Durch Dipolorientierung könnte eine solche Konfiguration

1) Diese Wiederholungen hat dankenswerterweise Herr Dr. Eisenschitz ausgeführt.

2) Wegen der Nomenklatur siehe G. Friedel, l. c.

1) $3{,}75 \cdot 10^{-18}$ nach P. Debye, Handb. d. Radiologie VI. 627. 1924; $3{,}84 \cdot 10^{-18}$ nach L. Lange, Zeitschr. f. Physik **33**, 182, 1925.

2) S. z. B. R. Sänger, Physik. Zeitschr. **28**, 455 ff., 1927.

3) G. Friedel, l. c. S. 380 ff.

nur erzeugt gedacht werden, wenn der Vektor des elektrischen Momentes des Moleküls parallel zu der ausgezeichneten Achse liegt, so daß sich die entgegengesetzt geladenen Pole passend aneinanderhängen können. Tatsächlich zeigen aber geeignete Versuche, daß bei *p*-Azoxybenzolderivaten sehr wahrscheinlich das feste Moment, bzw. seine größere Komponente senkrecht zu der Hauptachse gerichtet ist. Damit ließe sich allenfalls eine seitliche Aneinanderlagerung etwa nach dem Schema:

verstehen, eine Anordnung, welche nur für die smektische Mesophase Bedeutung haben kann. Aber auch bei unserem Beispiel für einen smektischen Stoff (Stoff Nr. 3) genügt die absolute Größe von P_0, bzw. von μ nicht um eine dipolare Orientierung zu verstehen.

Muß man hiernach die Auswahl unter den möglichen molekular-theoretischen Modellen für eine freiwillige teilweise Orientierung der Moleküle in dem Sinne einschränken, daß man eine ausschlaggebende Bedeutung der Größe des molekularen Dipolmoments verneint, so wird andererseits jede Tatsache Bedeutung gewinnen, welche sich als wichtig für die zwischen molekularen Wirkungen erweist, die sich ja auch in anderen Erscheinungen als in der Anisotropie von Schmelzen bemerkbar machen. Daß unter sonst möglichst gleichen Bedingungen die Gestalt des Moleküls auch z. B. in dem Werte der van der Waalsschen Konstanten a sich bemerkbar macht, zeigt folgende Zusammenstellung; sie beweist, daß bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen gleichen Molgewichts — die übrigens sämtlich ein verschwindend geringes festes elektrisches Moment besitzen — immer der Stoff mit der normalen Kette ein größeres a besitzt als das Molekül mit dem verzweigten Bau.

Tabelle II. Van der Waalssche Konstante a isomerer Paraffine.

Stoff	a	Autor
n-Butan	2884	Seibert u. Burrell, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 2690, 1915.
i-Butan	2564	
n-Pentan	3788	S. Young, Proc. Roy. Dublin Soc. **12**. 374, 1910.
i-Pentan	3651	
n-Hexan	4928	ebenda
Di-*i*-Propyl	4910	
n-Oktan	7440	ebenda
Di-*i*-Butyl	6970	

Diese Erfahrung spricht deutlich für die Wichtigkeit der Gestalt des Einzelmoleküls, was die zwischenmolekularen Kräfte betrifft. —

Zusammenfassend sei gesagt, daß die mitgeteilten Ergebnisse — welche in verschiedener Richtung erweitert werden sollen — ausschließen, daß man allgemein die richtenden Molekularkräfte in erster Näherung auf Dipolkräfte zurückführen kann. Dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse dürfte der allgemeine Ansatz Oseens am besten entsprechen und es bleibt zu hoffen, daß ein weiterer Ausbau dieser mathematisch allerdings verwickelten Theorie zu einigen wichtigen Spezialisierungen führen kann, welche die Bedingungen für die Anisotropie von flüssigen Systemen mit bestimmten, unabhängig nachprüfbaren Eigenschaften der Einzelmoleküle verknüpft.

H. Zocher (Berlin), **Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen.** (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Bei einem gewöhnlichen Kristalle gelangt man von der Lage einer Atomgruppe (Molekül, Ion) zu der Lage irgendeiner anderen gleichwertigen nur durch ganzzahlige Vielfache bestimmter Teilbewegungen (Translationen oder Rotationen). In einem amorphen Körper bilden diese Überführungsbewegungen unregelmäßige, statistisch kontinuierliche[1]) Reihen. Diejenigen Aggregatzustände, bei denen manche der sechs Überführungsoperationen (drei Translationen und drei Rotationen) periodisch, andere aber statistisch kontinuierlich sind, sollen als Zwischenzustände oder Mesophasen bezeichnet werden. Vor allem dank der Untersuchungen Friedels (1) wissen wir, daß in solchen Zuständen sich die „flüssigen Kristalle" oder „anisotropen Flüssigkeiten", die auch als „anisotrop-amorph" bezeichneten Systeme, befinden. Es wird gewöhnlich als markanteste Eigentümlichkeit dieser Körper angesehen, daß sie gleichzeitig anisotrop und flüssig sind. Es ist jedoch einleuchtend, daß mit der eben definierten Struktur das mechanische Flüssigsein noch weniger notwendig verknüpft ist als mit dem Bau der amorphen Systeme. Tatsächlich hat auch Vorlaender (2) unter dem von ihm erforschten, überaus reichen chemischen Material Fälle von Mesophasen gefunden, in denen Abkühlung nicht Umwandlnng in gewöhnliche

1) Vollständig kontinuierlich können diese Reihen natürlich nicht sein, schon weil der Abstand zweier Atomgruppenmittelpunkte nicht kleiner als der Durchmesser sein kann. Auch andere Gesetzmäßigkeiten mögen die Möglichkeiten der gegenseitigen Lagen benachbarter Moleküle beschränken. Nach unseren bisherigen Kenntnissen bleiben aber diese Komplikationen innerhalb der Dimensionen gewöhnlicher Moleküle.

Kristalle zur Folge hat, sondern ein kontinuierliches Zunehmen der Zähigkeit bis zu harz- oder glasartiger Festigkeit. Die Wärmebewegung besteht in solchen Fällen wie stets bei festen Körpern nur in Schwingungen. Translationen und Rotationen der Moleküle können in den leicht beweglichen Mesophasen — entgegen einer seit Bose (3) in der Literatur oft (4) anzutreffenden Meinung — nur im Sinne der statistisch kontinuierlichen Überführungsbewegungen ausgeführt werden, sonst muß der (entsprechend der Phasenlehre diskontinuierliche) Übergang in den amorphen Zustand erfolgen.

Aus obiger Definitionsweise geht auch ohne weiteres hervor, daß ebenso wie bei den anderen Aggregatzuständen nicht irgendeine prinzipielle Beschränkung der räumlichen Ausdehnung homogener Gebiete von Mesophasen notwendig sein kann. Es ist verschiedentlich (5a) ein Zusammenhang der Zwischenzustände mit dem kolloiden Verteilungszustande vermutet worden, für den eine Teilchengröße von ca. 20 bis 2000 Å charakteristisch ist. Eine Partikel dieser Größe kann natürlich kristallisiert mesomorph oder amorph sein, prinzipiell besteht zu keiner der Aggregationsmöglichkeiten molekularer Elemente eine besondere Beziehung. Im Gegensatz dazu sind die Taktosole (5b) (= Sole, d. h. flüssige kolloide Lösungen, mit spontaner Ordnung) kolloide Systeme, in denen unter Einschluß relativ dicker Schichten von amorpher Flüssigkeit nicht kugelige Kolloidteilchen wohl nicht durch molekulare, sondern elektrokinetische Kräfte in der gleichen Weise wie die Moleküle in den Mesophasen angeordnet sind.

Entsprechend der Nomenklatur von Friedel (1) soll nun derjenige Zustand als nematisch bezeichnet werden, bei dem außer allen Translationen nur noch eine Rotation kontinuierlich auszuführen ist. Fig 1a gibt ein schematisches Bild von der Art, in der etwa die (im Dampfzustande getrennten) Moleküle in diesem Zustande angeordnet sind. Die Striche bedeuten die Vorzugsrichtung der Moleküle, nach der üblichsten Auffassung die längste Achse, nach Born[1]) die Dipolachse. Als smektisch werden diejenigen Zustände bezeichnet, bei denen außer zwei Rotationen noch eine Translation in Richtung der kontinuierlichen Rotationsachse periodisch ist. Fig 1b gibt eine schematische Darstellung dieser Anordnungsart.

Magnetische Einwirkung.

Die Beweglichkeit mancher Mesophasen bietet die Möglichkeit eines bequemen Studiums ihrer physikalischen Anisotropie. So ist seit langer Zeit bekannt, daß das Magnetfeld ordnend einwirkt. Ein freibewegliches homogenes Gebiet muß natürlich als Ganzes eine Drehung erfahren, so daß in die Kraftlinienrichtung ein Maximum der Suszeptibilität zu liegen kommt. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß in allen bisher untersuchten Fällen eine Drehwirkung in dem Sinne eintritt, daß die ∞ zählige Symmetrieachse parallel zu den Kraftlinien gestellt wird. Also ist $\varkappa_l > \varkappa_q$ wobei $\varkappa_l$ und $\varkappa_q$ die Suszeptibilitäten längs und quer der Achse bedeuten. Da diese Stoffe wie alle ähnlichen organischen Körper diamagnetisch sind, so muß die Achsenrichtung ein Minimum des Diamagnetismus enthalten, d. h. $|\varkappa_l| < |\varkappa_q|$. Während bei leichtbeweglichen nematischen Systemen in nicht zu engen Gefäßen diese Drehwirkung ohne weiteres zur völligen Parallelordnung der optischen Achsenrichtung und somit zum Verschwinden der optischen Inhomogenitäten führt, ist die optische Wirkung bei den nie so beweglichen smektischen Körpern nur zu erhalten, wenn man die Abscheidung aus der amorphen Flüssigkeit im Felde erfolgen läßt. Diese Tatsache haben kürzlich Foex (6), sowie Fréedericksz und Repiewa (7) ungefähr gleichzeitig gefunden.

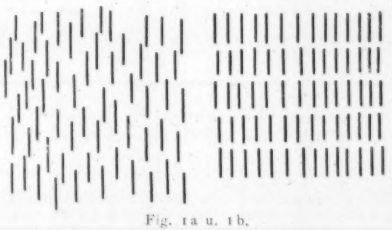


Fig. 1a u. 1b.

Die Tatsache, daß in allen bisher untersuchten Fällen die Symmetrieachse ein Minimum des Diamagnetismus ist, dürfte für den Molekülbau eine ähnliche allgemeine Bedeutung haben, wie die stets positive Doppelbrechung. Foex (6b) hat bereits betont, daß die Zurückführung des Diamagnetismus auf eine Larmor-Präzession die Ungleichung $|\varkappa_l| < |\varkappa_q|$ so zu deuten hätte, daß die Rotationsachse der Elektronen vorzugsweise senkrecht zur Molekülachse liegt. Wenn in den Mesophasen die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel stehen, so ist die Symmetrieachse diejenige Richtung, parallel zu welcher die chemischen Bindungen vorzugsweise verlaufen. Diese Richtung ist es auch, parallel zu der die Absorptionselektronen schwingen. Die stets positive Doppelbrechung ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Absorption im Ultraviolett für Schwingungen parallel zur Achsenrichtung

[1]) Siehe weiter unten

stärker ist (positiver Dichroismus). Die gelbgefärbten Stoffe zeigen bereits einen sichtbaren positiven Dichroismus. (Auf der kurzwelligeren Seite vom Dichroismusmaximum muß die Doppelbrechung negativ sein (8)). Ein solcher Befund, daß die Elektronen in Bahnen parallel zu den chemischen Bindungen umlaufen, bzw. parallel dazu schwingen, würde gegen die Auffassung sprechen, nach welcher die Elektronen um die Verbindungslinie der chemisch aneinander gebundenen Atome umlaufen. Natürlich ist eine solche Betrachtungsweise durchaus hypothetisch und kann, entsprechend der neueren Entwicklung der Quantenmechanik nur ganz provisorischen Charakter haben.

Eine Einstellung infolge diamagnetischer Anisotropie ist naturgemäß eine apolare, d. h. die beiden um 180° voneinander verschiedenen

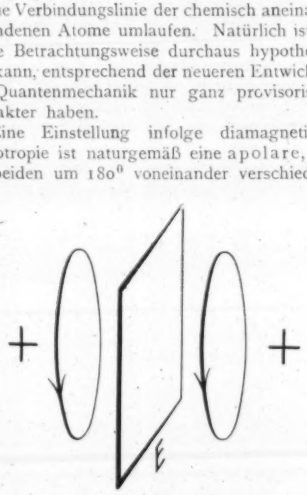


Fig. 2.

Gleichgewichtslagen sind stabil und gleichberechtigt. Das Drehmoment ist pro cm³

$$D = \frac{H^2(\varkappa_l - \varkappa_z)}{2} \sin 2\varphi,$$

wobei H die Feldstärke und φ den Winkel zwischen der Symmetrieachse und der Feldrichtung bedeutet. Im Gegensatz dazu hat Born (9) eine polare Einstellung angenommen, indem er vermutete, daß die von ihm als Dipolsysteme vorausgesetzten Einzelgebiete bei der Parallelanordnung freie Ladungen ergeben müßten. Bei apolarer Einstellung würden die verschiedenen Teile eines zunächst ungeordneten Systems ihre elektrischen Wirkungen gegenseitig aufheben. Tatsächlich haben die von Szivessy (10) unternommenen Versuche ein völlig negatives Resultat gehabt. Ähnliche Versuche hat mit dem gleichen Erfolg Huber (11) — allerdings nicht an einer Mesophase, sondern an dem gasförmigen Stickoxyd NO — angestellt. Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß das Gelingen eines solchen Experimentes eine ganz bestimmte Voraussetzung in sich schließt, deren Zutreffen bei den von diesen Forschern untersuchten Stoffen sehr unwahrscheinlich ist. Nehmen wir einmal an, es wären bei einem solchen Versuche am Nordpol positive Ladungen aufgetreten. Das Spiegelbild dieses Systems hat natürlich den gleichen Energiegehalt, bei ihm treten aber die positiven Ladungen am Südpol auf. Dies erkennt man leicht, wenn man wie in beistehender Fig. 2 das Magnetfeld etwa durch im Kreise umlaufende Elektronen symbolisiert (E = Spiegelebene). Wegen dieser Energiegleichheit müssen von einem System sehr vieler Einzelteile ebensoviel Teile die eine wie die andere Lage einnehmen, sofern diese Teile mit ihren Spiegelbildern identisch sind bzw. beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind. Bei nichtenantiomorphen Systemen widerspricht die Erwartung, durch Magnetisierung Aufladung oder umgekehrt [wie es Perrier (12) versuchte] durch gradlinige elektrische Ströme Magnetisierung zu erhalten, den fundamentalen Symmetrieeigenschaften des elektrischen und des Magnetfeldes[1]). Mit großer Klarheit findet sich diese Tatsache schon unter anderem bei P. Curie (13) ausgesprochen. In einem bei Huber (11) zitierten Briefe von de Haas wird von der Möglichkeit des Vorliegens zweier enantiomorpher Molekülarten gesprochen. Obige Betrachtungsweise zeigt, daß der gesuchte Effekt nur existieren kann, wenn eine solche Asymmetrie im Molekül vorliegt, und auch dann nicht, wenn beide Formen in der gleichen Anzahl vorhanden sind. Bei optisch aktiven Stoffen ist ein derartiger Effekt wohl prinzipiell möglich, aber auch nicht sehr wahrscheinlich.

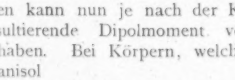
Während bei leichtbeweglichen Systemen in weiten Gefäßen die einzelnen homogenen Gebiete als frei drehbar betrachtet werden können, ist das bei dünnen Schichten nicht mehr der Fall, weil die Grenzflächen ihrerseits eine bestimmte Orientierung herbeiführen. Die Grenzflächenspannung wird natürlich von der Lage zur Symmetrieachse abhängen, und es wird eine Einstellung in das Minimum der Grenzflächenenergie erfolgen. Wenn diese Wirkung sich auch voraussichtlich nicht direkt auf viel mehr als eine Molekülschicht erstreckt, so muß doch eine gewiße Elastizität, welche jede Meso-

1) Das gleiche gilt von der Meinung, es könnte analog dem Faraday-Effekt im elektrischen Felde eine optische Aktivität an nicht enantiomorphen Systemen zu erhalten sein (10). Zusatz bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Arbeit von H. de L. Kronig (Zeitschr. f. Phys. **45**. 458, 1927) wird eine Theorie eines solchen longitudinalen Kerr-Effektes entwickelt. Bei nicht enantiomorphen Systemen muß dieser gleich Null sein.

phase notwendig besitzt, diese Wirkung auf größere Strecken übertragen. Von den mechanischen Eigenschaften soll erst später die Rede sein.

Elektrische Einwirkung.

Wie die Suszeptibilität, so hängt auch die Dielektrizitätskonstante von der Richtung ab, so daß die leichtbeweglichen Systeme eine Umordnung unter Parallelstellung eines Maximalwertes von ε parallel zu den Kraftlinien erfahren. Bei den bisher untersuchten Stoffen stellt sich nun gewöhnlich die Symmetrieachse senkrecht zu den Kraftlinien (1). Parallel zu ihr liegt also in der Regel ein Maximum von ε, d. h. $\varepsilon_l < \varepsilon_q$. Die bekannte Bornsche Theorie (9) in der einfachen Form, daß Dipole parallel zur Symmetrieachse stehen, würde das Gegenteil verlangen, und allein dieser Grund scheint mir zu beweisen, daß diese einfachste Annahme nicht den Tatsachen entspricht, wie ja auch von L. Ebert und v. Hartel gezeigt wurde (14). Besser scheint sich die Hypothese von der Parallellagerung der nach Vorländer langgestreckten Moleküle zu bewähren. In diesen Molekülen kann nun je nach der Konstitution das resultierende Dipolmoment verschiedene Lagen haben. Bei Körpern, welche wie das *p*-Azoxyanisol



eine in der Längsrichtung symmetrische Formel besitzen, würde man ein Dipolmoment in der Längsachse kaum zu erwarten haben (14), eher ein solches quer dazu unter dem Einfluß der Gruppe

Wenn dann eine Parallelordnung entsprechend der langgestreckten Molekülform eintritt, so wird das querliegende Dipolmoment wohl eine Erhöhung von ε_q ergeben können. Bei Stoffen mit ungleichen Molekülenden mag wohl auch ein längsgerichtetes Moment resultieren, weshalb man bei diesen $\varepsilon_l > \varepsilon_q$ wird erwarten können. Wenn man stark polare Bindungen wie etwa durch die Nitrogruppe (NO_2) nur auf einer Seite einführt, so wird man danach mit großer Sicherheit auf ein solches, dem gewöhnlichen entgegengesetztes Verhalten rechnen können.

In ausgedehnten Messungen hat nun W. Kast (15) in letzter Zeit ebenso wie Jezewski (16) die elektrische Anisotropie untersucht, indem er mittels eines Magnetfeldes eine Parallelordnung zwischen den Platten eines Kondensators bewirkte. Auch er beobachtete meistens ein Minimum von ε in der Achsenrichtung, d. h. eine Abnahme der Kapazität beim Einschalten des magnetischen Feldes, sofern die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den Kondensatorplatten verlaufen. Die von ihm beobachtete, für den kleinen zugänglichen Temperaturbereich konstante Abhängigkeit der Kapazität von der magnetischen Feldstärke veranlaßte Ornstein (17) dazu, eine Theorie zu entwickeln, deren Kern in der Annahme dielektrisch anisotroper Teilchen mit konstantem magnetischem Moment besteht. Diese würden durch die thermische Bewegung an der vollständigen Einstellung in die Feldrichtung verhindert. Das mittlere Moment eines Teilchens berechnet er zu 10^5 Bohrschen Magnetonen, woraus er auf Kriställchen mit einer Molekülzahl gleicher Größenordnung schließt[1]). Solche Kriställchen mit einem konstanten magnetischen Moment kennen wir aber bisher nur bei den ferromagnetischen Metallen und Oxyden, und ihre Existenz bei organischen Stoffen würde unserer gesamten Erfahrung über den Zusammenhang von Magnetisierbarkeit und chemischer Konstitution (Pascal und Wedekind (18)) widersprechen.

Außerdem zeigen die Messungen von Foex (6) direkt, daß diese Stoffe diamagnetisch sind in einem Betrage, wie man es bei dieser Zusammensetzung zu erwarten hat. Konstante magnetische Momente müssen dagegen durch die von Ornstein betrachtete Parallelordnung im Felde Energie liefern und demgemäß in das Feld hineingezogen werden. Fréedericksz und Repiewa (7) haben bereits betont, daß an Stelle der konstanten Momente diamagnetische Anisotropie zu setzen ist, rechnen aber auch mit dem übrigen Ansatz weiter, nach dem ohne Magnetfeld keine Anisotropie bestehen sollte. Da diese jedoch in mikro- bis makroskopischen Gebieten vorhanden ist, und eben das Hauptmerkmal dieser Systeme darstellt, kann Temperaturbewegung nicht die Ursache der mangelhaften Einstellung sein, die ja bekanntlich in genügend weiten Gefäßen vollständig wird. Es kann nur der erwähnte Einfluß der Grenzflächen die Ursache sein. In diesem Sinne hat

1) Daß bei dem Ansatz von Ornstein sich Teilchen von einer solchen Größenordnung ergeben müssen, ist auch ohne Rechnung sofort einzusehen. Bei Molekülen ist die Parallelordnung bekanntlich sehr schwach (Effekt von Cotton u. Mouton), also müssen die Dimensionen erheblich größer sein. Mikro- und makroskopische Teilchen würden aber keine isotropieergebende Wärmebewegung mehr haben. Mithin bleiben nur die kolloiden Dimensionen übrig, von denen die starken Wirkungen ja auch bereits bekannt sind (Majorana-Phänomen an alten kolloiden Eisenoxydlösungen).

unter anderen Mauguin (19) bereits die magnetischen Wirkungen vollständig klargelegt. Daß dieser Einfluß groß ist, fand Kast selbst, als er die magnetischen Kraftlinien in verschiedener Richtung zum Kondensator verlaufen ließ: bei Parallelstellung ergibt sich fast überhaupt keine Beeinflussung von ε mehr, wie es z. B. nach den Versuchen von Mauguin zu erwarten war. Kast hat dafür die Ornsteinsche Theorie erweitert, indem er die Grenzflächenwirkung durch ein äquivalentes Magnetfeld ersetzte, im übrigen aber bei dem Ansatz mit der desorientierenden thermischen Bewegung blieb. Durfte nach der ursprünglichen Fassung überhaupt keine makro- und mikroskopische Anisotropie existieren, so dürfte nach dieser Auffassung Anisotropie ohne Feld nur in der Nähe von Grenzflächen auftreten, wobei die Anisotropieachse naturgemäß die Flächennormale sein müßte. Abgesehen davon, daß auch dieser Ansatz mit der bekannten dauernden Anisotropie nicht verträglich ist, erscheinen so weit reichende von Grenzflächen ausgehende Kräfte nicht recht verständlich. Fréedericksz und Repiewa haben den Grenzflächeneinfluß ohne thermische Bewegung rechnerisch zu erfassen gesucht, doch scheint mir eine Präzisierung der Anschauung erforderlich zu sein, wie sie erst nach Behandlung der mechanischen Eigentümlichkeiten der Mesophasen gegeben werden kann.

Interessant ist Kasts Befund, daß manche ebenfalls nematischen Stoffe beim Einschalten des Magnetfeldes normal zu den Kondensatorplatten eine schwache Erhöhung von ε zeigen. Wenn, wie wahrscheinlich ist, auch diese Stoffe in der Achsenrichtung ein diamagnetisches Minimum besitzen, sich also auch parallel zu den Kraftlinien stellen, so besitzt bei ihnen ε in dieser Richtung im Gegensatz zu den anderen Stoffen ein Maximum. Es liegt nahe, dies auf ein Dipolmoment zurückzuführen, welches diese Substanzen in der Längsrichtung der Molekel besitzen. Da gerade diese Stoffe eine Verschiedenheit der beiden Molekülenden besitzen, so erscheint dieses, wie oben ausgeführt, vom chemischen Standpunkte aus sehr wohl verständlich.

Gemeinsam mit Fräulein Birstein gelang es mir neuerlich, an mehreren nematischen und auch smektischen Stoffen eine orientierende Wirkung des elektrischen Feldes zu beobachten, und zwar fand sich in allen bisher untersuchten Fällen im Gegensatz zu den bisher bekannten bei asymmetrischer Formel eine Parallelstellung zum Felde, während die Stoffe mit symmetrischer Formel in Übereinstimmung mit den Versuchen von Friedel (1) sich senkrecht dazu stellten. Die durch elektrische Aufladung bewirkten Strömungen ergeben leicht Komplikationen. Eingehend soll über diese Versuche an anderer Stelle berichtet werden.

Mechanische Einwirkungen.

Welche mechanischen Besonderheiten kann man nun bei Mesophasen erwarten? Zunächst sei nochmals festgestellt, daß sie ebenso wie die amorphen Systeme durchaus fest sein können. Dann werden ihre mechanischen Eigenschaften denen der Kristalle ähneln, zum Unterschiede von diesen aber eine ∞-zählige Symmetrieachse aufweisen. Notwendig werden elastische (rücktreibende) Kräfte jedoch allein bei solchen Beanspruchungen auftreten, die die Moleküle im Sinne einer nur periodisch ausführbaren Bewegung gegeneinander verschieben. Indem man sich zwei feste parallele Platten, an welchen

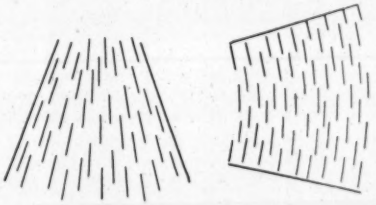


Fig. 3a u. b.

die benachbarten Molekülschichten vollständig festgehalten werden, in einer homogenen Mesophase gegeneinander bewegt denkt, findet man leicht auf anschauliche Weise folgendes: Im nematischen Zustande tritt notwendig ein elastischer Widerstand gegen Biegungen im Hauptschnitt (Ebene durch die Achse) auf, wobei die Achse parallel oder senkrecht zum Krümmungsradius stehen kann, und eine Torsionselastizität bei Verdrillungen um Linien senkrecht zur Hauptachse. Die Figuren 3a und 3b geben eine schematische Darstellung der beiden Verbiegungsarten. Dilatations- und Kompressionselastizität ist in allen Richtungen ebensowenig notwendig wie Schubfestigkeit. Beim smektischen Zustande tritt als notwendig außerdem noch eine Zug- und Druckfestigkeit in der Achsenrichtung und eine Scherungselastizität parallel dazu auf. Eine schematische Darstellung dieser Beanspruchungen geben Fig. 4a und 4b. Die Natur dieser elastischen Wirkungen ist etwas anders als in den durchaus festen Körpern. So tritt z. B. bei einer Torsion eines Zylinders aus homogener leicht beweglicher nematischer Phase, deren Achse parallel zu den mit festen Platten bedeckten

Endflächen steht, nicht wie bei einem durchaus festen Zylinder eine Scherung der äußeren Gebiete auf, sondern sämtliche Volumenelemente sind gleichmäßig nur tordiert wie bei einem festen Zylinder die in der Achse gelegenen Volumenelemente. Eine Verdrillung um mehr als 90^0 ist nach Mauguins Versuchen nicht möglich, die Molekeln nehmen stets die Anordnung der geringsten Verdrillung ein. Fällt die Zylinderachse mit der Symmetrieachse des nematischen Körpers zusammen, und verbiegt man, indem man den Endflächen eine Neigung zueinander erteilt, so gibt es auch nicht wie beim festen Körper eine neutrale Faser, die einen dilatierten von einem komprimierten Teile scheidet. Vielmehr befinden sich alle Volumelemente in einem Verbiegungszustande, der mit wachsender Annäherung an den Krümmungsmittelpunkt intensiver wird. Diese

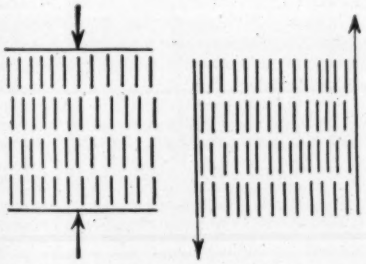


Fig. 4a u. 4b.

„reinen" Elastizitäten dürften zu den interessantesten Eigentümlichkeiten der Mesophasen gehören. Es ist wohl zu verstehen, daß die zu ihnen gehörigen Moduln bei leichtbeweglichen Mesophasen größenordnungsmäßig kleiner sein werden als bei durchaus festen Körpern.

Was schließlich die Viskosität bei der Bewegung ohne elastischen Widerstand betrifft, so sei nur gesagt, daß beim nematischen Zustand verschiedene Koeffizienten η der inneren Reibung bestehen müssen für Bewegung parallel oder senkrecht zur Achse, und zwar wird man erwarten, daß η_l kleiner sein wird als η_q. Daraus würde sich eine Einstellung der Achse parallel zur Fließrichtung ergeben. Tatsächlich konnte ich gemeinsam mit Fräulein Birstein bei einer größeren Zahl von nematischen Systemen feststellen, daß bei Fließbewegungen stets die stärker gebrochene Schwingungsrichtung sich parallel zur Bewegungsrichtung stellt. Bei smektischem Zustand ist reiner Viskositätswiderstand nur senkrecht zur Achse möglich, und es ist zu erwarten, daß sich die Achse senkrecht zur Fließrichtung stellen wird. Tatsächlich stellte sich in allen unseren Versuchen mit smektischen Körpern die Richtung der schwächeren Lichtbrechung parallel zur Fließrichtung. Dieser Unterschied dürfte auch bei schlecht erkennbaren Strukturen eine leichte Unterscheidung smektischer und nematischer Systeme ermöglichen.

Wie wird sich nun ein im Magnetfeld befindliches System verhalten, dessen äußerste Molekülschichten durch die Umrandung festgehalten werden? Liegen etwa zwei parallele feste Platten senkrecht zu den Kraftlinien und steht die Achse der zwischen ihnen befindlichen homogenen nematischen Schicht parallel zu den Platten, so wird beim Einschalten des Feldes eine Umbiegung dieser Achse in die Kraftlinienrichtung stattfinden, wie das auch tatsächlich bereits durch die Arbeiten von Mauguin besonders klar festgestellt worden ist. Diese Umbiegung wird bei hinreichender Schichtdicke in der Mitte der Schicht vollständig sein. Das gleiche wird eintreten, wenn die Platten parallel zu den Kraftlinien stehen und die Symmetrieachse senkrecht zu den Platten. Liegt die Achse parallel zu den Platten und senkrecht zu den Kraftlinien, so tritt eine entsprechende Verdrillung ein. Ist x der Abstand von der einen Platte, φ der Winkel zwischen Kraftlinien und Achsenrichtung, so ist die Verdrillung, bzw. Verbiegung eine Funktion des angreifenden Drehmomentes D, also $\frac{d\varphi}{dx} = f(D)$. Die Zunahme der Verdrillung (Verbiegung), die man an jeder Stelle durch Einfügung einer weiteren Schicht dx in der Mitte erhält, ist

$$\frac{d^2\varphi}{dx} = -f\left[\frac{H^2}{2}(\varkappa_l - \varkappa_q)\sin 2\varphi\, dx\right].$$

Bei schwachen Deformationen wird ein Hookesches Gesetz $k\frac{d\varphi}{dx} = D$ gelten. Dann ist

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{H^2}{2k}(\varkappa_l - \varkappa_q)\sin 2\varphi = -c\sin 2\varphi,$$

und die Integration ergibt

$$x = -\int_{\varphi}^{\varphi_i} \frac{d\varphi}{\sqrt{2c(\sin^2\varphi - \sin^2\varphi_i)}}.$$

φ_i ist der Wert von φ in der Mitte ($x = d/2$). Bei hinreichender Schichtdicke läßt sich $\varphi_i = 0$ setzen, wodurch sich ergibt

$$\ln \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \ln \operatorname{tg}\frac{\varphi_a}{2} - H\sqrt{\frac{\varkappa_l - \varkappa_q}{k}}\,x.$$

φ_a ist der bisher als 90^0 gedachte Wert von φ für $x = 0$. Kennt man so den Wert von φ an

jeder Stelle, so läßt sich auch die durchschnittliche Dielektrizitätskonstante aus ε_l und ε_q berechnen, sowie die magnetische Gesamtwirkung aus $\varkappa_l$ und $\varkappa_q$ und die auf der Doppelbrechung beruhende Wirkung der Schicht auf polarisiertes Licht aus n_l und n_q (außerordentlicher und ordentlicher Brechungsindex). Ob freilich unter den Bedingungen, bei welchen Kast das $\Delta\varepsilon$, Foex die Suszeptibilität ($\Delta\varkappa$) und Fréedericksz und Repiewa die Doppelbrechung gemessen haben, ein Hookesches Gesetz gilt, das muß erst die genauere Untersuchung ergeben. Deshalb scheint vorläufig eine weitere Berechnung und Vergleich mit dem Experiment noch wenig wertvoll. Vielleicht können Messungen wie die genannten, dazu benutzt werden, die mechanischen Gesetze $\frac{d\varphi}{dx} = f(D)$ der leichter beweglichen nematischen Phasen aufzufinden.

Bezüglich des Temperatureinflusses ist zu erwarten, daß der mechanische Widerstand mit wachsender Temperatur abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Anisotropie ab, wie an der Doppelbrechung bereits messend verfolgt wurde. Ebenso nehmen $\varepsilon_l - \varepsilon_q$ und $\varkappa_l - \varkappa_q$ ab, indem $n_l^2 - n_q^2 = k' \ (\varepsilon_l - \varepsilon_q) = k'' \ (\varkappa_l - \varkappa_q)$. Entsprechend nimmt die deformierende Kraft im Magnetfelde ab, was im umgekehrten Sinne wirkt wie die Abnahme des Widerstandes.

Zum Schlusse sei noch hingewiesen auf die von Mauguin entdeckten, mikroskopisch leicht sichtbaren Schwankungen, welche Molekülgruppen von der Größe von Kolloiddimensionen[1]) unter dem Einfluß der thermischen Bewegung entgegen der ordnenden elastischen Kraft ausführen. Die Beschränkung dieser Schwankungen durch das Magnetfeld konnte Mauguin auch bereits nachweisen. Diese muß noch eine kleine zusätzliche Wirkung ergeben. Wie ich beobachten konnte, sind diese Schwankungen in Gebieten starker Richtungsänderungen (Verbiegungen oder Verdrillungen) sehr viel kleiner als in den homogenen Bereichen. Dies erscheint verständlich, da ja an den Deformationsstellen die rücktreibenden Kräfte größer sein müssen als in den ungestörten homogenen Gebieten. Voraussichtlich dürfte die Beeinflussung dieser Schwankungen eine viel zu kleine Wirkung haben, als daß sie bei den Versuchen von Kast, Foex oder Fréedericksz und Repiewa sich bemerkbar machen könnte.

1) Diese Dimension ergibt sich einfach daraus, daß noch kleinere Teilchen keine optische Wirkung haben können, noch größere aber keine merkliche thermische Bewegung. Solche Schwingungen müssen auch bei Kristallen vorhanden sein, nur gemäß der höheren Elastizitätskonstanten schwächer.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Definition für „Mesophasen" oder „Zwischenzustände" gegeben und mit einigen vielfach verbreiteten Meinungen verglichen.

2. Die Art der Einstellung beweglicher Systeme im Magnetfelde wird diskutiert und die Unmöglichkeit dargetan, durch ein Magnetfeld an nicht enantiomorphen Systemen eine elektrische Polarisation zu erhalten.

3. Die elektrische Anisotropie wird mit der chemischen Konstitution in Zusammenhang gebracht. Die Auffassung konnte experimentell bestätigt werden. Die Unvollständigkeit der (elektrisch verfolgbaren) Einstellung im Magnetfelde ist auf reine Grenzflächenwirkung zurückzuführen.

4. Es wurden die möglichen mechanischen Besonderheiten der Mesophasen abgeleitet und die mathematische Behandlung der mechanisch behinderten Einstellung im Magnetfelde entwickelt. Die aus der anisotropen inneren Reibung abgeleitete Orientierung wurde experimentell nachgewiesen.

Literaturverzeichnis.

1) G. Friedel, Ann. d. Phys. **19**, 273, 1922.
2) D. Vorländer, Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924. S. 41.
3) E. Bose, Physik. Zeitschr. **9**, 709, 1908.
4) Vgl. z. B. W. Nernst, Lehrb. d. phys. Chem. 11. 15. Aufl., S. 725. Stuttgart 1926.
5a) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. 8, 270, 1911. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen S. 146 f. Dresden u. Leipzig, 1927. Dagegen D. Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 516, 1918; vgl. auch die später zitierten Arbeiten von Ornstein und Kast.
5b) H. Zocher, Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**, 90, 1925; H. Zocher u. K. Jacobsohn, Koll. Zeitschr. **42**, 1927.
6a) G. Foex und L. Royer, C. R. **180**, 1912, 1925.
6b) G. Foex, C. R. **184**, 147, 1927.
7) V. Fréedericks und A. Repiewa, Zeitschr. f. Phys. **42**, 532, 1927.
8) H. Zocher, Naturw. **13**, 1015, 1925; H. Zocher und F. Jacoby, Kolloidchem. Beih. **24**, 365, 1927.
9) M. Born, Berl. Ber. 614, 1926.
10) G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **34**, 474, 1925.
11) A. Huber, Physik. Zeitschr. **27**, 619, 1926.
12) A. Perrier, Arch. de Genève **4**, 373, 1922; A. Perrier und I. Staring, Arch. de Genève **5**, 333, 1923.
13) P. Curie, Journ. d. Phys. **3**, 393, 1894.
14) L. Ebert u. H. v. Hartel, Physik. Zeitschr. 28, 1927.
15) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145 1924; 80, 391, 418, 1927.
16) M. Jezewski, Journ. d. Phys. **5**, 59, 1924.
17) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445 1924.
18) Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911.
19) Ch. Mauguin, C. R. **152**, 1680, 1911.
20) F. Stumpf, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 15, 1, 1918.

Hans Küstner (Göttingen), Die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen nach der absoluten *R*-Einheit.

Vom rein physikalischen Standpunkt aus ist die Intensitätsmessung und die Energiemessung der Röntgenstrahlen dasselbe Problem. Die letztere ist indessen auf ein thermisches Verfahren, wie die Verwendung von Thermosäule, Bolometer oder ähnlichem, angewiesen und bietet daher bei der geringen Ausbeute an Röntgenenergie, die selbst unsere modernsten Röntgenstrahlungsquellen liefern, große experimentelle Schwierigkeiten, die mit der Homogenisierung der Röntgenstrahlen zunehmen. Für die praktische Meßtechnik der Röntgenstrahlen kommt daher die reine Energiemessung nicht in Frage, ebensowenig, wie das in der praktischen Photometrie der Fall ist.

Die Praxis ist einen anderen Weg gegangen. Von den verschiedenartigen Wirkungen der Röntgenstrahlen hat sie diejenige für die Intensitätsmessung gewählt, für die wir hinreichend empfindliche, gegen äußere Einflüsse aber widerstandsfähige Meßinstrumente besitzen. Es ist dies die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen auf atmosphärische Luft. Indessen müssen wir uns von vornherein darüber klar sein: auch dann, wenn wir in der Lage wären, die reine Luftionisation der Röntgenstrahlen aller Wellenlängen exakt zu messen, so dürften wir sie nicht mit einer physikalischen Intensitäts- und Energiemessung verwechseln; wir haben vielmehr von vornherein zu erwarten, daß zwischen beiden Meßergebnissen ein Gang mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlen auftritt, so z. B. schon wegen des Absorptionssprunges an der Bandkante des in der Luft enthaltenen Argons. Unter diesem Vorbehalte bietet die Ionisationsmethode ein vorzügliches Mittel zur Messung der Röntgenintensität. Ist die Energiemessung der Röntgenstrahlen für die verschiedenen Wellenlängen gelöst, so ist es ein leichtes, jedes Ionisationsgerät für den in Frage kommenden Spektralbereich nach energetischer Einheit zu eichen.

Vorbedingung für richtige Ionisationsmessung ist das Vorhandensein von Sättigung. Ohne diese ist die gemessene Intensität zu niedrig. Ebenso wichtig wie die Forderung der Sättigung ist eine zweite, auf die Holthusen[1]) zuerst hingewiesen hat. Die Ionisation durch Röntgenstrahlen erfolgt bekanntlich auf dem Umwege über Primärelektronen, die jene an den Luftmolekülen auslösen. Die Bahnlänge dieser Primärelektronen steigt mit der Frequenz der Röntgenstrahlen stark an und erreicht bei den härtesten Komponenten des kontinuierlichen Spektrums die Größenordnung von 1 m. Läßt man ein Röntgenstrahlbündel axial durch zylindrische Ionisationskammern fallen, von denen die eine kleinen, die andere großen Durchmesser besitzt, so werden die Bahnen der Primärelektronen bei weichen Röntgenstrahlen in beiden Kammern zur Trägerbildung vollkommen ausgenutzt, während die von harten Röntgenstrahlen ausgelösten Primärelektronenbahnen an der kleinen Kammer ein vorzeitiges Ende finden, bei der großen Kammer nicht, so daß beide Kammern einen Gang ihrer Angaben mit der Frequenz der Röntgenstrahlen zeigen, weil die kleine Kammer die Intensität der harten Röntgenstrahlen zu gering mißt.

Aus diesem Grunde hat die Deutsche Röntgengesellschaft im Verein mit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen folgende Einheit festgesetzt:

„Die absolute Einheit der Röntgenstrahldosis wird von derjenigen Röntgenstrahlenenergiemenge geliefert, die bei der Bestrahlung von 1 ccm Luft von 18° C Temperatur und 760 mm Quecksilber Druck bei voller Ausnutzung der in der Luft gebildeten Elektronen und bei Ausschaltung von Wandwirkungen eine so starke Leitfähigkeit erzeugt, daß die bei Sättigungsstrom gemessene Elektrizitätsmenge eine elektrostatische Einheit beträgt. Die Einheit der Dosis wird „1 Röntgen" genannt und mit „*R*" bezeichnet."

Untersuchungen von Berg, Schwerdtfeger und Thaller[1]) sowie von Behnken[2]) haben indessen gelehrt, daß der Gang in den Angaben von Kammern verschiedener Größe für nicht völlig homogene Strahlengemische, mit denen man es in der Praxis zumeist zu tun hat, weit geringer ist, als man zunächst annehmen sollte. Die Ursachen sind die folgenden:

1. Die Bahnen der Primärelektronen setzen vorzugsweise schräg zur Richtung des Röntgenstrahlbündels an und verlaufen weiterhin gekrümmt;

2. die längsten Bahnen rühren nur von den härtesten Komponenten des Strahlengemisches her und sind, deren Intensität entsprechend, verhältnismäßig selten;

3. mit zunehmender Frequenz der Röntgenstrahlen nehmen die relativ kürzeren Bahnen der Rückstoßelektronen den langbahnigen Photo-,

1) H. Holthusen, Fortschr. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1918/19.

1) O. Berg, W. Schwerdtfeger und R. Thaller Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **3**, 162, 1924.

2) H. Behnken, Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 3, 1924.

elektronenbahnen gegenüber an Zahl mehr und mehr zu.

Hierdurch erklärt es sich, daß nach Untersuchungen von Behnken und Jaeger[1] eine Kammer von 11 cm Durchmesser die Primärelektronenbahnen bis zu einer Strahlung von 165 kV, 0,75 mm *Cu* + 1 mm *Al* Filter (Halbwertschicht: 1 mm *Cu*) praktisch voll ausnutzt.

Die praktische Ionisationsmessung bedient sich fast ausschließlich des Elektrometers nach dem Verfahren der Aufladung oder Entladung. Ist die Kapazität der Meßanordnung C und der Spannungsunterschied vor und nach Einwirkung der Röntgenstrahlen v, so ist die während ihrer Einwirkung durch Ionisation befreite Elektrizitätsmenge

$$Q = C \cdot v.$$

Prinzipiell ist die Ionisationsmessung nach R-Einheiten damit realisierbar. In der Praxis bestehen indessen folgende Schwierigkeiten:

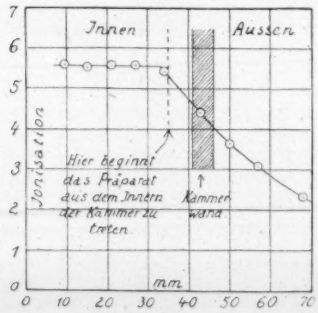


Fig. 1.

Ebensowenig wie es in der messenden Physik Brauch ist, das Ampère jedesmal durch Bestimmung eines Silberniederschlags zu messen, kann die geschilderte Methode der praktischen Ionisationsmessung genügen; diese fordert vielmehr zuverlässige und eichbare Ionisationsinstrumente. Diese setzen voraus, daß man sich auf die Konstanz ihrer Kapazität und Spannungsempfindlichkeit verlassen kann. Die Praxis hat aber gelehrt, daß dies nicht möglich ist. Da jeweils die Kapazität und Spannungsempfindlichkeit bekannt sein muß, so kommt diese Methode im Einzelfalle einer Absolutbestimmung gleich.

Die Deutsche Röntgengesellschaft, die aus Gründen der praktischen Dosismessung ein besonderes Interesse hierfür hat, hat mich mit der Lösung des Problems beauftragt und ich möchte Ihnen im folgenden über meine Untersuchungen berichten.

Um konstante Angaben des Meßgeräts zu erzielen, kann man die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen mit derjenigen eines zeitlich konstanten Radiumpräparats vergleichen. Führt man ein solches von außen her durch die Wand einer großen Ionisationskammer, so steigt die Ionisation zunächst in der Weise an, wie es Fig. 1 zeigt, um, sobald das Präparat die Wandung durchschritten hat, innerhalb der Meßfehlergrenzen konstant zu bleiben. Bringt man das Präparat also ins Innere der Kammer, so

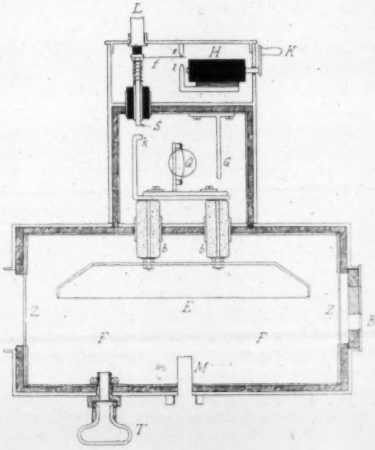


Fig. 2.

wird man von kleinen Justierfehlern desselben unabhängig. Die Verwendung einer großen Ionisationskammer, die aus den oben genannten Gründen unumgänglich ist, bringt dann den Vorteil mit sich, daß man bei Ausnutzung der β-Strahlung schon mit einem kleinen Radiumpräparat von 0,2 mg Radiumelement auskommt, wodurch die Methode finanziell realisierbar wird. Fig. 2 zeigt den Schnitt des Eichstandgeräts, das von mir nach diesem Verfahren zu einem Präzisionsinstrument ausgebildet wurde. Durch die auswechselbare Blende B, deren Querschnitt jeweils der Intensität der zu messenden Röntgenstrahlung angepaßt werden kann, findet das Strahlenbündel Eintritt in die Faßkammer F und verläßt sie auf der gegenüberliegenden Seite. Z sind Zellonscheiben von 0,2 mm Dicke, die bis auf eine Kreisfläche von 1 cm Durchmesser in der Achse der Kammer innen graphi-

1) H. Behnken und R. Jaeger, Zeitschr. f. techn. Phys. 7, 363, 1926.

tiert sind. Die Elektrode E besteht aus einem Aluminiumdraht von 0,5 mm Durchmesser. Durch seine geringe Dicke wird vermieden, daß ein nennenswerter Bruchteil der von den Röntgenstrahlen in der Kammer ausgelösten Primärelektronen durch E abgefangen wird. Zwei Bernsteinisolatoren b sind die einzigen Isolatoren der Meßanordnung; dadurch ist der Dielektrikumsfehler unmerklich klein. Dank ihrer großen Ausmaße ist die Ionisation des Geräts vorzüglich. Das Elektrometer ist ein Fadenelektrometer. Q ist der Faden, dessen Bewegung im Mikroskop abgelesen wird. Zum Aufladen des Systems EQ dient eine Elektrisiermaschine, deren Hartgummiwalze H durch die Kurbel K gedreht werden

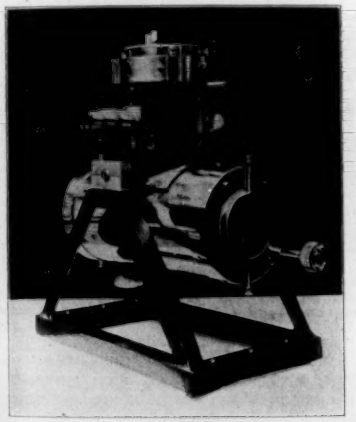


Fig. 3.

kann. Durch Druck auf den Ladeknopf L legt sich die Feder f an den Kontakt l und die Elektrizität strömt über den Stift S an der Kontaktstelle k auf EQ. Nach Beendigung der Aufladung läßt man den Ladeknopf L zurückschnellen. Dabei wird das System Sf durch die Feder f am Kontakt e geerdet. Hierdurch wird vermieden, daß eine allmähliche Entladung des Systems Sf über die Hartgummistücke des Aufladeaggregats das Meßsystem EQ influenzieren und so die Messung fälschen kann. Die mit dem Gehäuse verbundene Elektrode G bewirkt die Anziehung des Fadens Q im aufgeladenen Zustande.

Die Stirnflächen der Kammer F sind mit 7 mm Blei, alle anderen Wände mit 5 mm Blei geschützt. Alles Blei ist innen mit 1 mm Aluminium ausgekleidet, um zu vermeiden, daß in die Meßanordnung Elektronen gelangen können, die durch härteste Röntgenstrahlen selbst nach Durchsetzen des Bleipanzers noch an diesem ausgelöst werden könnte. Allein die oberste Kapsel, welche die Aufladevorrichtung enthält, ist nicht mit Blei oder Aluminium versehen. Die Hülle des Geräts besteht aus starkem Messing. Die ganze Anordnung ist so einfach und solid wie möglich ausgeführt; alle Messing- und Eisenteile sind vernickelt.

An der Unterseite der Faßkammer befindet sich das Loch zur Einführung des Radiumpräparats. Das Loch mündet in einen Zylinder M aus Elektronmetall von 0,2 mm Wandstärke, der in die Kammer hineinragt.

Die Justierung des Geräts kann optisch durch Anvisieren des Brennflecks geschehen.

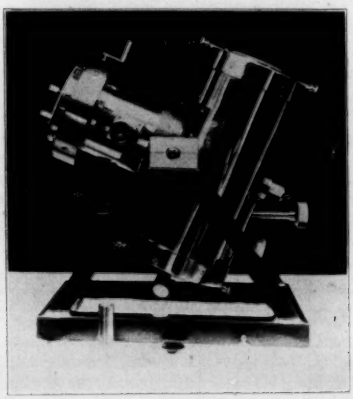


Fig. 4.

Zu diesem Zweck ist bei der innerlichen Graphitierung jeder Zellonscheibe Z (Fig. 2) ein kreisrunder Fleck von etwa 1 cm Durchmesser ausgespart, dessen Mittelpunkt in die Achse der Ionisationskammer fällt. Die beiden runden Flecke sind gut durchsichtig. Einer derselben trägt ein stehendes, einer ein liegendes Kreuz. Mit Hilfe dieser beiden Kreuze läßt sich der Brennfleck leicht anvisieren. Dies kann direkt geschehen, oder, wie z. B. bei Raummangel oder bei schräg oder senkrecht stehender Kammer, indem man unter Zuhilfenahme einer Einsatzscheibe den sonst zur Mikroskopbeleuchtung dienenden kleinen Spiegel in kardanischer Aufhängung benutzt (Fig. 4).

Ist der Brennfleck selbst nicht sichtbar, so kann man sich einer Fluoreszenzeinrichtung zur Justierung des Geräts bedienen.

Fig. 3 zeigt das Gerät in Außenansicht. Für

schrägen Strahlengang kann es mit Hilfe eines Schneckentriebs um seine horizontale Achse geschwenkt werden (Fig. 4).

Das Radiumpräparat (Fig. 5) ist in ein Glaskölbchen G von etwa 5 mm Durchmesser eingeschmolzen. Dieses wird durch eine Korkbettung K in einem Zylinder L aus Elektron-

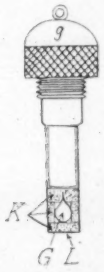


Fig. 5.

Fig. 6.

metall von etwa 0,4 mm Wandstärke gehalten, der an einem Griff g befestigt ist. An diesem kann das Präparat in den Zylinder M eingeführt und festgeschraubt werden. Nach der Messung wird es herausgenommen, in einen Messingzylinder m (Fig. 6) geschraubt, der mit Blei

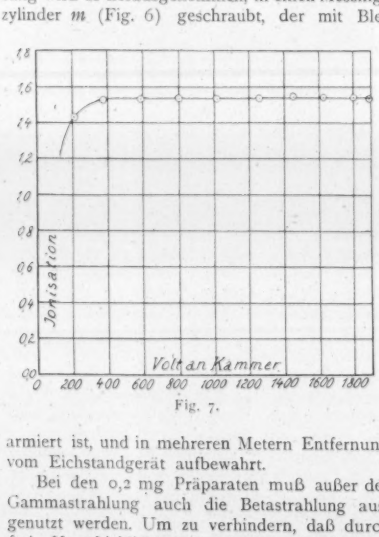


Fig. 7.

armiert ist, und in mehreren Metern Entfernung vom Eichstandgerät aufbewahrt.

Bei den 0,2 mg Präparaten muß außer der Gammastrahlung auch die Betastrahlung ausgenutzt werden. Um zu verhindern, daß durch freie Verschieblichkeit der Radiumkörnchen die letztere an verschiedenen Stellen des Glaskölbchens verschieden stark absorbiert wird, und dadurch Schwankungen der Ionisation entstehen, ist das Glaskölbchen G prall mit einem Salz gestopft, das das Radium in völlig homogener Verteilung enthält. Bei Verwendung eines reinen Gammastrahlpräparats, das aber etwa 1 mg Radiumelement enthalten muß, ist diese Vorsichtsmaßregel nicht erforderlich. Das Glaskölbchen G liegt dann in einem Bleipanzer von $1^1/_2$ mm Dicke, der von einem vernickelten Stahlzylinder umschlossen wird. Äußerlich gleicht es dem Präparat der Fig. 5.

Alle Radiumpräparate sind in ihren Ausmaßen normalisiert und können jederzeit mit Normalpräparaten verglichen werden.

Die Sättigungskurve des Eichstandgeräts zeigt Fig. 7. Dank seines Prinzips kann das Eichstandgerät mit unterdrücktem Nullpunkt arbeiten: der Faden tritt erst bei einer Mindestspannung von 800 Volt in die Mikroskopskala.

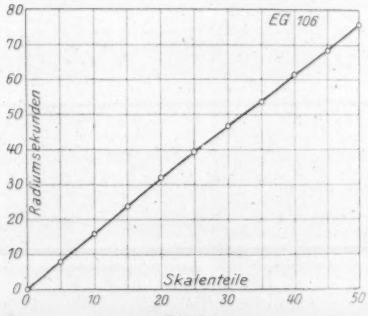


Fig. 8.

Wie Fig. 7 lehrt, besteht dann ein hinreichender Sicherheitskoeffizient für Sättigung. Voraussetzung hierfür ist, daß die zu messende Intensität eine obere Grenze nicht überschreitet: der Faden darf die 50teilige Skala nicht schneller durchlaufen als in 25 Sekunden, eine Geschwindigkeit, die für genaues Abstoppen der Durchgangszeiten ohnehin nicht überschritten werden darf.

Daß zwischen den Skalenteilen und den ihnen entsprechenden, durch Ionisation befreiten Elektrizitätsmengen angenäherte Proportionalität besteht, lehrt Fig. 8. Sie wurde durch Messung der Ablaufzeiten gewonnen, die den einzelnen Skalenteilen unter Einwirkung eines Radiumpräparats entsprechen.

Nach dem Prinzip des Geräts ist es belanglos, welche Skalenteile man zur Messung heranzieht; nur müssen die verglichenen Ablaufzeiten für Radium und Röntgenstrahlen zwischen denselben Skalenteilen abgestoppt werden. Das Instrument liefert alsdann, entsprechend der

Tabelle I.

Härteabhängigkeit des großen Eichstandgeräts mit 0,2 mm-Zellonfenstern.

kV	Filter in mm	Halbwertschicht in mm	Faktor für die Eichkonstante
180 bis 80	2 *Cu* 0,075 *Cu*	1,75 *Cu* 0,072 *Cu* 2,45 *Al*	1,000 1,000
80	—	0,50 *Al*	1,052
60	0,5 *Al*	0,85 *Al*	1,024
60	—	0,40	1,058
50	—	0,35	1,064
40	—	0,30	1,075
35	—	0,27	1,083
30	—	0,24	1,094
25	—	0,20	1,108
20	—	0,16	1,128

oben angegebenen Definition, die Dosis D pro Minute für den Ort der Blende nach der Formel

$$D = K \cdot \frac{\text{Radiumsekunden}}{\text{Röntgensekunden}} \text{ „}R\text{/Minute“},$$

worin K eine empirisch gewonnene Eichkonstante ist.

Welchen Gang die Angaben des Eichstandgeräts mit der Härte der Röntgenstrahlen besitzen, wurde durch Vergleich derselben mit einer großen Kammer von 31 cm Durchmesser untersucht. Tab. I zeigt die Ergebnisse. Wie man erkennt, sind die Angaben des Geräts zwischen 180 kV; 2 mm *Cu* (Halbwertschicht der vorgefilterten Strahlung 1,75 mm *Cu*) bis herab zu 80 kV; 0,075 mm *Cu* (Halbwertschicht 0,072 mm *Cu* oder 2,45 mm *Al*) härteunabhängig. Von da ab tritt bis herunter zu 20 kV ungefiltert ein Gang mit der Härte der Strahlung auf, der auf die Absorption der Strahlung im Zellonfenster und längs des Luftwegs in der Kammer zurückzuführen ist. Entsprechend den Halbwertschichten ist die Eichkonstante des Geräts mit den Zahlenwerten der Tab. I zu multiplizieren.

Für noch weichere Strahlen bis herunter zu solchen, die bei etwa 7 kV aus einer Röhre mit Lindemannglas austreten, würde dieser Gang noch erheblich zunehmen. Um auch so weiche Strahlungen nahezu härteunabhängig messen zu können, läßt sich an das Gerät eine Kurzkammer (Fig. 9) ansetzen. Die Röntgenstrahlen treten durch ein innen graphitiertes Fenster aus 0,03 mm Cellophan in die Kurzkammer ein und legen in ihr nur einen Luftweg von 2 cm zurück. Die Absorption dieser weichen Strahlen und demzufolge die Härteabhängigkeit sind dadurch auf ein Minimum heruntergedrückt.

Die Transportsicherheit und die Konstanz in den Angaben des Instruments wurde geprüft, indem im Gebrauch befindliche Geräte untereinander und mit zwei weiteren (11 und 12) verglichen wurden, die per Bahn und Automobil zum Zwecke des Vergleichs verschickt wurden. Wie Tab. II lehrt, unterscheiden sich die Angaben nur um etwa 1 Proz. Das Problem eines für die Praxis brauchbaren, in seinen Angaben konstanten und transportsicheren Ionometers dürfte damit gelöst sein.

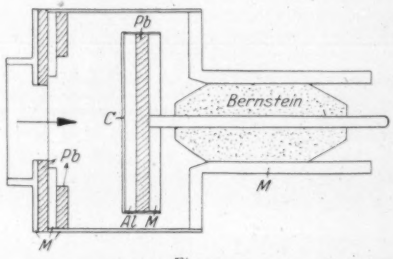


Fig. 9.

Nach dem bisher Besprochenen wird das Eichstandgerät empirisch geeicht. Will man mit seiner Hilfe die Ionisation auch absolut nach R-Einheiten bestimmen, so müßten nach den obigen Ausführungen die Kapazität und Spannungsempfindlichkeit des Geräts bekannt sein. Beide lassen sich mit hinreichender Genauigkeit nur schwer messen und reproduzieren; überdies ist das Fadensystem bei der Spannungseichung häufig der Zerstörungsgefahr ausgesetzt. Um diesen Nachteil zu umgehen, läßt sich ein Harmsscher Kondensator so an das Eichstandgerät anschrauben (Fig. 10), daß sein Innenbelag i mit dem Elektrometersystem Q und der Elektrode E, seine Außenhülle h mit der Außenhülle H des Eichstandgeräts verbunden wird, während man durch eine Ruhestromtaste T den mittleren Belag m des Harmsschen Kondensators wechselweise mit h und mit einer variablen und am Spannungsmesser S ablesbaren Span-

Tabelle II.

Versuch angestellt in	Dosisangabe bei	als	bei	um
München	EG. 6	EG. 3		0,85 Proz.
Göttingen	„ 11	„ 12		0,16 „
Hannover	„ 12	„ 4		0,34 „
Hamburg	„ 12	„ 8		1,01 „
	„ 11	„ 8		1,00 „
	„ 12	„ 11		0,21 „
Recklinghausen	„ 12	„ 9		0,80 „
	„ 12	„ 11		0,26 „
Ein- und Auspacken in Düsseldorf und Bonn				
Frankfurt a. M.	EG. 12	EG. 2		0,5 „
Göttingen	„ 12	Standard G		0,01 „

nungsquelle B verbinden kann. Die Kapazität des Harmsschen Kondensators zwischen i und m sei bekannt und betrage C_H, die Kapazität der Verbindungsleitung L zwischen dem Harmsschen Kondensator und dem Eichstandgerät sei unbekannt und betrage C_L, während die unbekannte, mittlere Kapazität des Eichstandgeräts zwischen den beliebigen Skalenteilen A und B gleich C_E sei.

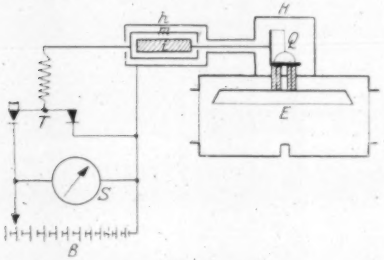


Fig. 10.

Bei angeschlossenem Harms-Kondensator möge der Elektrometerfaden unter Einwirkung der Röntgenstrahlen von Skalenteil A nach Skalenteil B laufen, denen die unbekannte Spannungsdifferenz v entsprechen möge. Hierbei liegen die Teilkapazitäten C_H, C_L und C_E einander parallel, wie das Fig. 11 darstellt: die

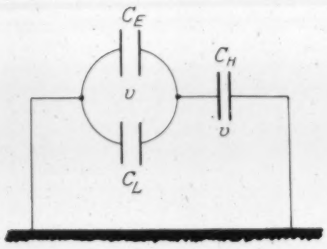


Fig. 11.

dem Ablauf AB entsprechende, durch Ionisation befreite Elektrizitätsmenge Q ist dann

$$Q = v \cdot (C_H + C_L + C_E).$$

Nach Ausschalten der Röntgenstrahlen wird zunächst der Elektrometerfaden mit Hilfe der Elektrisiermaschine anf den Skalenteil A aufgeladen. Indem man der veränderlichen Spannungsquelle B eine geeignete, bei S ablesbare Spannung V gibt, läßt sich erreichen, daß bei Drücken der Taste T der Faden über denselben Skalenbereich AB springt und damit denselben unbekannten Spannungsbereich v durchläuft wie vorher unter Einwirkung der Röntgenstrahlen. In diesem Falle liegen aber die Teilkapazitäten C_L und C_E zueinander parallel und in Serie mit C_H (Fig. 12), und es wird

$$C_H \cdot (V - v) = v \cdot (C_L + C_E)$$

oder

$$C_H \cdot V = v \cdot (C_H + C_L + C_E),$$

mithin

$$Q = C_H \cdot V.$$

Es ist also diejenige Elektrizitätsmenge Q, die bei Durchlaufen des Skalenbereichs AB durch Röntgenionisation entsteht, gleich dem Produkt aus der bekannten Kapazität C_H des Harmskondensators und aus der bekannten, bei S ablesbaren Spannung V, wenn der Faden bei Drücken von T durch Influenz denselben Skalenbereich AB durchläuft, und zwar unabhängig davon, wie groß die Spannungsempfindlichkeit

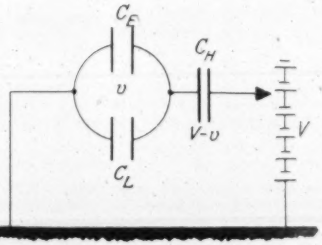


Fig. 12.

des Eichstandgeräts, seine Kapazität und diejenige der Verbindungszuleitung ist. Diese Methode hat den Vorzug, daß sie die Absolutbestimmung auf Messung der Größen C_H und V gründet, deren Wert mit Hilfe eines Voltmeters und eines Harms-Kondensators und damit außerhalb des zur eigentlichen Ionisationsmessung dienenden Eichstandgeräts leicht mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt bzw. kontrolliert werden kann.

Als weitere Größen zur Absolutbestimmung müssen die Fläche F der Blende des Eichstandgeräts und die Weglänge W des Röntgenstrahls im Innern der Kammer bekannt sein.

Weiterhin sind von Einfluß: die Absorption der Röntgenstrahlen in Luft längs W und im Zellon des Eintrittsfensters Z, die beim Ein- und Austritt durch die Fenster Z in die Kammer gestreute Röntgenstrahlung sowie der Barometerstand und die Temperatur. Die Absorptionswerte für Röntgenstrahlen verschiedener Härte längs 30 cm Luft und in 0,2 mm Zellon wurden experimentell besonders bestimmt und sind in

Tabelle III.
Korrekturfaktoren für Absolutbestimmungen.

kV	Filter mm Cu	Halbwertschicht in mm	Korrekturfaktoren K_L für 30 cm Luft	K_Z für 0,2 mm Zellon
180	2,0	1,75 Cu	1,0016	1,004
160	1,5	1,12 Cu	1,0020	1,004
140	1,0	0,82 Cu	1,0023	1,004
120	0,5	0,58 Cu	1,0026	1,005
100	0,3	0,20 Cu 6,40 Al	1,0035	1,007
80	0,075	0,072 Cu 2,45 Al	1,0070	1,010

Tab. III für verschiedene Strahlenhärten als Korrekturfaktoren K_L und K_Z wiedergegeben. Der Einfluß der an den Zellonfenstern gestreuten Strahlung lag an der Grenze der Meßbarkeit und betrug auf der Einfallsseite 0,07 Proz., auf der Austrittsseite 0,04 Proz., zusammen etwa 0,11 Proz., so daß der Korrekturfaktor für Streuung mit 0,9990 zu bewerten ist. Der Korrekturfaktor $K_{t,H}$ für Barometerstand und Temperatur läßt sich in Rechnung setzen, indem man die Ionisation proportional der herrschenden Luftdichte annimmt. Die durch Ionisation gebildete Elektrizitätsmenge E ist dann gegeben durch

$$E = \frac{C_H \cdot V}{F \cdot W} \cdot K_L \cdot K_Z \cdot K_S \cdot K_{t,H} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ „}R\text{“},$$

wenn man C_H in Farad, V in Volt, F in Quadratzentimetern und W in Zentimetern mißt.

Um einen Überblick über die Meßgenauigkeit zu erhalten, dürfen wir für die einzelnen Faktoren folgende prozentische Fehler als die größtmöglichen annehmen:

C_H	0,3	Proz.
V	0,3	„
F	0,2	„
W	0,1	„
K_L	0,1	„
K_Z	0,1	„
K_S	0,05	„
$K_{t,H}$	0,3	„
	+ 1,45	Proz.

Der größtmögliche Fehler dürfte demnach 1,45 Proz. sein.

Um die Meßgenauigkeit der Methode zu prüfen, wurde folgendermaßen vorgegangen: es wurde die Kapazität eines Harms-Kondensators mit Hilfe des ballistischen Galvanometers absolut bestimmt. Dieser wurde an die oben erwähnte große Faßkammer von 31 cm Durchmesser angeschlossen und auf diesem Wege die große Faßkammer absolut geeicht. Nach dieser wurde empirisch das Eichstandgerät Nr. 12 geeicht. Nach ihm empirisch Eichstandgerät Nr. 27 und nach ihm wiederum empirisch Eichstandgerät Nr 32. Außerdem wurden mit Hilfe zweier anderer Kondensatoren, deren Kapazitätswerte erst nach Abschluß der Messungen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht wurden, und mit Hilfe zwei verschiedener Blenden die Eichstandgeräte 27 und 32 nach der oben geschilderten Methode absolut geeicht. Es ergaben sich zwischen dieser Absoluteichung und ihrer empirischen Eichung nach der Faßkammer auf dem Umwege über das Eichstandgerät 12 1,8 bzw. 0,2 Proz. Unterschied. In Anbetracht dessen, daß die Kapazitäten unabhängig voneinander bestimmt wurden und daß zwischen den einzelnen empirischen Eichungen mehrere Übertragungen liegen, dürfte dies Meßergebnis als durchaus befriedigend anzusprechen sein.

Ich glaube, aus diesen Darlegungen schließen zu dürfen, daß wir heute in der Lage sind, mit Hilfe eines empirisch geeichten Eichstandgeräts die Ionisation der Röntgenstrahlen ebenso genau und zuverlässig zu bestimmen, wie wir den Strom mit einem geeichten Ampèremeter messen, und daß wir mit Hilfe eines Voltmeters und eines geeichten Harms-Kondensators die Ionisation der Röntgenstrahlen an einem ungeeichten Eichstandgerät bis auf etwa 1,5 Proz. genau nach der absoluten R-Einheit messen können.

Werner Braunbek (Stuttgart), Die Bewegung der Leitungselektronen in Metall.

Die theoretische Behandlung der Elektronenleitung im Metall fußte bis vor kurzem immer irgendwie auf der alten Drude-Lorentzschen Theorie. Diese nimmt ja im Metall sog. freie Elektronen der Dichte n, der freien Weglänge λ, und der thermischen Energie E_T an, die sich so ungefähr wie die Moleküle eines idealen Gases bewegen sollen, d. h. als kräftefreie bewegte Partikel, die Zusammenstößen unterworfen sind.

Auf Grund dieser Anschauung erhält man dann einen Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit und für die Wärmeleitfähigkeit der Metalle, und kann darüber eine Reihe von Spezialtheorien aufstellen, je nach den Annahmen, die man über n, λ und E_T macht.

Alle diese Versuche jedoch, die in großer Zahl nach allen möglichen Richtungen hin angestellt worden sind, führen mindestens in einer, meist in mehreren Beziehungen zu den bekannten Schwierigkeiten, wie z. B. dem Auftreten einer spezifischen Wärme der Elektronen, der Nichterklärbarkeit des Verhaltens der Elektrizitäts-

und Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen, der Supraleitfähigkeit und vielen anderen, die offenbar von keiner klassischen oder auch oberflächlich angestellten quantentheoretischen Berechnungsweise gelöst werden können.

Erst eine tiefer eindringende Anwendung quantenstatistischer Methoden hat in allerletzter Zeit Anhaltspunkte für eine widerspruchsfreie Lösung des Problems der Elektronenleitung in Metallen geliefert. Doch auch diese Methoden gehen aus von einer Art Gasvorstellung für die Elektronen, und nehmen keine Rücksicht auf die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Metallatomen oder -ionen die doch zweifellos von entscheidendem Einfluß auf die Erscheinungen der Elektronenleitung sind.

Was ich heute hier vortragen möchte, hat nun gar nichts zu tun mit den neueren quantenstatistischen Versuchen zur theoretischen Deutung der Elektronenleitung. Es ist vielmehr ein ganz primitiver Versuch, von der Elektronengasanschauung wegzukommen, und an Stelle davon die Annäherung der Elektronenbewegung im Metall von der Seite des Kristallgitters her zu setzen. Ein Versuch, der im übrigen bewußt auf dem Boden der unzulänglichen klassischen Berechnungsweise stehenbleibt, und daher auch all den obengenannten Schwierigkeiten unterliegt.

Man kann nämlich, wie Haber gezeigt hat, gewisse Eigenschaften der Alkalimetalle — z. B. ihre Sublimationswärme — quantitativ richtig erhalten, wenn man die Annahme macht, daß das Gitter der Alkalimetalle aus positiven Alkaliionen und aus Elektronen aufgebaut ist. Es liegt nun nahe, einmal die Folgerungen zu ziehen, die diese Annahme für die Leitfähigkeit der Alkalimetalle haben müßte.

Legt man das Ionen-Elektronengitter der Alkalimetalle zugrunde, so muß die Elektronenleitung dieser Metalle etwas ganz Ähnliches sein wie die Ionenleitung reiner Ionenkristalle, also eine Art Platzwechselvorgang im Gitter.

Diesen Platzwechselvorgang für Ionengitter habe ich nun vor kurzem theoretisch verfolgt, und beim äußeren elektrischen Feld F für die Stromdichte j die Beziehung gefunden (abgesehen von gittergeometrischen Faktoren der Größenordnung 1):

$$j = \frac{e}{\tau a^2} \cdot W_T \cdot \frac{2aeF}{E_T} \qquad (1)$$

Dabei ist a der Gitterabstand, τ die Eigenschwingungsdauer der Ionen im Gitter, also $\frac{1}{\tau a^2}$ die Anzahl der Ionen, die in 1 sec durch 1 cm² springen würden, wenn jedes Ion bei jeder Schwingung einen Platzwechsel ausführen würde. W_T ist nun die (temperaturabhängige) Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels, so daß $\frac{1}{\tau a^2} \cdot W_T$ die Anzahl der tatsächlichen Platzwechsel pro cm² und sec, und $\frac{e}{\tau a^2} W_T$ die dabei transportierte Ladung ist. Diese Ladung fließt nun ohne äußeres Feld im Sinn eines Selbstdiffusionsvorganges gleichmäßig nach allen Richtungen. Bei Anlegung des äußeren Feldes E wird die eine Richtung im Verhältnis $\frac{2aeF}{E_T}$ bevorzugt. Dieser Bruch ist das doppelte Verhältnis der potentiellen Feldenergie aeF bei einem Sprung um a zur thermischen Energie E_T des Ions.

Im Falle des Ionengitters ergibt sich nun W_T als außerordentlich klein und exponentiell steigend mit der Temperatur. Dies liefert den exponentiellen Temperaturanstieg der Ionenleitfähigkeit. Da ein solcher Anstieg bei Metallen nicht vorliegt, muß die Anwendung der Formel (1) auf Metalle zu dem Schluß führen, daß hier W_T nahezu gleich 1 ist, d. h. daß die Elektronen im Metall eine so geringe Platzwechselarbeit besitzen, daß praktisch jedes Elektron bei jeder Schwingung einen Platzwechsel ausführt.

Wir setzen also in Formel (1) die Sprungwahrscheinlichkeit $W_T = 1$, und erhalten, indem wir weiter für E_T versuchsweise den klassischen Wert $3hT$ einsetzen, für die Stromdichte:

$$j = \frac{e}{\tau a^2} \cdot 1 \cdot \frac{2aeF}{3kT} = \frac{2e^2F}{3\tau akT},$$

und für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{2e^2}{3\tau akT}. \qquad (2)$$

Dieser Versuch führt also mit derselben Formel (1), die den exponentiellen Temperaturanstieg für die Ionenleitung lieferte, auch zu ungefähr der richtigen Temperaturabhängigkeit der Elektronenleitung. Wir können jetzt sogar nach Formel (2) zahlenmäßig die Leitfähigkeit der Alkalimetalle berechnen, wenn wir für die Eigenschwingungsdauer τ der Elektronen die Werte einsetzen, die sich aus den Resonanzfrequenzen des selektiven Photoeffektes ergeben. Auf diese Weise erhält man folgende Zusammenstellung:

Metall	τ	σ aus Formel (2)	σ experimentell
Na	$1{,}05 \cdot 10^{-15}$	$0{,}9 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$
K	1,47	0,5	1,4
Rb	1,60	0,4	0,7
Cs	1,84	0,3	0,5
	sec	abs. el.-stat. Einh.	

Es ergibt sich also die richtige Größenordnung, und auch der Gang der Leitfähigkeit vom *Na* zum *Cs* kommt einigermaßen heraus.

Trotzdem darf man natürlich nicht vergessen, daß es sich hier um keine Theorie der Elektronenleitung handelt, da ja all die Schwierigkeiten, die jeder klassischen Berechnung anhaften, unvermindert bestehen bleiben.

Es soll durch diesen Versuch nur gezeigt werden, daß man die Bewegung der Leitungselektronen, die doch wohl irgendwie zwischen der Bewegungsart von Gasteilchen und derjenigen von Gitterteilchen liegt, mindestens mit demselben Erfolg auch von der Seite des Elektronengitters her annähern kann wie von der Seite des Elektronengases.

BESPRECHUNGEN.

Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Bd. V: Physik. 3. Teil. Red. v. A. Sommerfeld. Gr. 8°. XIV und 1242 S. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1909—1926. Geb. M. 55.60.

Als ein in doppelter Hinsicht schwerwiegendes Werk von fast 1250 Seiten liegt der dritte, abschließende Teil des Bandes Physik der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften vor. Er enthält auf den ersten 325 Seiten Fortsetzung und Schluß der Elektrizität und Optik: Wangerins Optik, Ältere Theorie, W. Wiens Elektromagnetische Lichttheorie mit einem Beitrage von H. A. Lorentz über die Theorie der magneto-optischen Phänomene, W. Wiens Theorie der Strahlung — alles dieses bereits in dieser Zeitschrift **13**, 407, 1912 von Sommerfeld besprochen — schließlich Laues Wellenoptik mit dem Epsteinschen Anhang über spezielle Beugungsprobleme, besprochen von Cl. Schaefer in dieser Zeitschrift **17**, 214, 1916. Den Rest des Bandes, mehr als die Hälfte, machen z. T. sehr umfangreiche „Nachträge" aus den letzten Jahren aus. Über sie werde im folgenden berichtet.

Heft 4, M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter), 255 Seiten, abgeschlossen im September 1922, ausgegeben im Oktober 1923, gibt — eine Aus- und Umgestaltung von des Verfassers bekanntem Buch aus dem Jahre 1915 — aus der berufensten Feder einen systematischen Aufbau der Festkörpertheorie, wobei „die Probleme kurz dargestellt werden, welche sich auf die atomistische Begründung solcher Gesetze beziehen, die auch auf phänomenologischem Wege gewonnen werden können; ausführlicher aber die der Atomistik eigentümlichen Vorstellungen und Ergebnisse, vor allem die Möglichkeit der Zurückführung aller meßbaren Größen auf Eigenschaften der Elementargebilde (Atome, Kerne, Elektronen)".

Aus dem ersten Kapitel, Statik, sei der Übergang von der Gitter- zur Kontinuumstheorie der Elastizität hervorgehoben: zum Hookeschen Gesetz, der Multi- und Karikonstantentheorie und der Poisson-Voigtschen Theorie der Elementarmassen als starrer Körper, ferner die atomistische Darstellung der dielektrischen Erregbarkeit, der Piezoelektrizität und der Elektrostriktion, immer mit der Zurückführung der in der phänomenologischen Theorie auftretenden Konstanten auf die Potentiale zwischen den Gitterpartikeln. Die Schlußnummer gibt die Anwendung auf die sogen. Diagonalgitter, zu denen die bekannten Typen des Steinsalzes, der Zinkblende, des Diamants usw. gehören.

Das zweite Kapitel, Dynamik, behandelt unter anderm die ebene Welle als elementaren Schwingungszustand des unendlichen Gitters, die auf den Verf. und v. Kármán zurückgehende Zerlegung des elastischen Spektrums in einen optischen und einen akustischen Anteil unter besonderer Untersuchung beider Schwingungssysteme im Gebiete der „langen Wellen", d. h. optisch der Resonanzstellen = Absorptionslinien, die erzwungenen Schwingungen und nach einem in der Literatur noch nicht mitgeteilten Beweisgang das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen.

In dritten Kapitel, Optik, wird besonders bei den Punkten verweilt, wo die Gittertheorie über die älteren Molekular- und Kontinuumstheorien hinausgeht, das ist bei der Deutung der natürlichen Aktivität ohne Zusatzhypothesen (Oseen, Born) und dem Zusammenhang zwischen optischen Parametern wie den ultraroten Eigenschwingungen und andern physikalischen Konstanten, z. B. Elastizitätskoeffizienten und spezifischen Wärmen. Zwischengefügt ist ein Absatz über Dispersion und Eigenfrequenzen.

Gegenstand des vierten Kapitels, Thermodynamik, „soll nicht die phänomenologische Thermodynamik der Kristalle sein, sondern die auf statistische Mechanik und Quantentheorie gegründete Lehre von den ungeordneten Bewegungen der Partikel im Kristallgitter". Mithin erstens die klassische und Quanten-Theorie der Atomwärme (ein Kabinettstück auf 14 Seiten, herauszugreifen und gesondert zu lesen) und der Einfluß der Gitterstruktur darauf, zweitens die Theorie der Zustandsgleichung, sowohl der quantenfreie wie der Quantenteil; dann, um sich vom Gedankenkreis der Kontinuumsphysik ganz zu lösen, die Behandlung eines Gitters aus asymmetrischen Oszillatoren: als Früchte unter anderm die Wechselwirkung zwischen elastischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften des Gitters, Dampfdruckformel, chemische Konstante. Wenig erfolgreiche Gebiete wie die Wärmeleitung werden gestreift, sie „erscheint als das nächste und wichtigste Ziel der kinetischen Theorie der festen Körper".

Das Schlußkapitel, Elekromagnetische Gitterpotentiale bringt in seinem ersten Teil die elektrostatischen Gitterpotentiale (Appell, Madelung, Ewald) mit ihren physikalischen und chemischen Folgerungen — Exponenten der Abstoßungskraft, der die gemessene Kompressibilität liefert, Reststrahlen-λ, thermische Ausdehnung, Oberflächenenergie, Gitterenergie und Elektronenaffinitäten — und, um die schnellen Schwingungen einzubegreifen, nach einem Blick auf die Theorie der homöopolaren Bindung die Darstellung der elekromagnetischen Gitterpotentiale, wo vor allem der Name Ewalds bis zum Schlusse das Referat beherrscht —

Das fünfte Heft, abgeschlossen im Frühjahr, ausgegeben im Dezember 1925, enthält auf 38 Seiten den Beitrag von C. Runge, Die Seriengesetze in den Spektren der Elemente, auf 39 Seiten A. Kratzers Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren.

Runge behandelt knapp und klar das Gebiet, das auch ihm so wesentliche Förderung verdankt: nach einer historischen Einleitung das Spektrum des Wasserstoffs, der Alkalien, des Kupfers, Silbers und Golds, der zweiten und dritten Kolonne des periodischen Systems, der Edelgase Helium, Neon und Argon, dann die Regeln der zusammengesetzten Dubletts und Tripletts und der Multipletts und als Beispiel eines komplizierteren Spektrums das des Mangans. Ob dieses Referat heut noch eine Lücke ausfüllt? Es ist schon für 1925 nicht enzyklopädisch, was ja wohl umfassend heißt, und mit welch erstaunlicher Geschwindigkeit ist inzwischen gerade hier die Entwicklung fortgegangen! Bowen und Millikan haben ihre Atome immer weiter gequält, das Elektron spinnt, die Thermnomenklatur hat sich gewandelt — um nur einiges zu nennen und ganz zu schweigen von der Verarbeitung des inzwischen neu beigebrachten Materials zur Serieneinordnung.

Kratzers Arbeit leidet wegen des hier langsameren Gangs der Dinge weniger unter diesen unvermeidlichen Mängeln und gehört zu dem Lesenswertesten über dieses etwas dornenreiche Gebiet. Die Darstellung ist phänomenologisch: anders als in Sommerfelds bekanntem Buche treten Modellvorstellungen erst ganz am Schluß und auch hier nur kurz auf. Bis dahin verdanken „Elektronentherm", „Schwingungstherm", „Rotationstherm" ihre Namen nur gewissen Größenordnungsbeziehungen; selbst der Ausdruck Quantenzahl wird vermieden und durch das Farblosere „Laufzahl" oder „Parameter" ersetzt. Die Abhängigkeit der Therme von den Parametern wird erörtert, Kombinationsbeziehungen und Auswahlregeln werden festgestellt. Ein Abschnitt behandelt die Rotations- und Rotationsschwingungsbanden, der folgende eine Anzahl von Bandentypen, der nächste erweitert den Gesichtskreis auf Bandensysteme und Systemserien. Auf den Zusammenhang zwischen Bandenspektren und periodischem System wird nur ein Blick geworfen, ebenso mangels systematischer Untersuchungen auf den Zeemaneffekt der Bandenlinien. Die „Theorie der Bandenspektren" schließlich lehrt, wie wenig wir zur Zeit noch über die einfachsten Modellvorstellungen hinausgekommen sind. —

Heft 6, A. Smekals Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie, ausgegeben im Juli 1926, bildet den geradezu gigantischen Schlußstein des ganzen Bandes. Es ist staunenswert, was hier auf 354 Seiten des Textes und — man kennt Smekals Schreibart — eines weitverzweigten Netzes von vielen hundert umfangreichen Anmerkungen an Stoff nicht nur gesammelt, sondern mit seltenem Tief- und Weitblick kritisch gesichtet ist.

Teil I. Die Entwicklung der klassischen statistischen Mechanik zur Quantenstatistik, abgeschlossen im Jahre 1923, will Erweiterung und Fortsetzung des vielgenannten Ehrenfestschen Beitrags sein und die neueste Entwicklung so weit darstellen, als man ohne die feineren Quantengesetze des Atombaus auskommt. Ausgangspunkt ist die Maxwell-Boltzmannsche Methodik, angewandt auf Gasmodelle, da die festen Körper bei Born behandelt sind und die Flüssigkeiten noch außerhalb einer erfolgreichen Diskussion stehen. Über den Molekülphasenraum, über räumliche und zeitliche a priori-Häufigkeitseigenschaften und — unter Einschaltung eines Abrisses der Theorie der adiabatischen Invarianten — über Raum- und Zeitgesamtheit führt die Darstellung zur Boltzmannschen Verteilung, die, strenger nach Darwin und Fowler, einfacher mit der Stirlingschen Formel, rechnerisch ermittelt wird. Die Methodik wird auf feste Körper und Hohlraumstrahlung übertragen und führt hier unter anderm zum Wienschen Verschiebungsgesetze. Die Befreiung von der Forderung einer exakt konstanten Gesamtenergie leitet weiter zur Analyse der thermischen Wechselwirkung von Systemen und damit zur Einführung der empirischen Temperatur und der Theorie der Energie- und Impulsschwankungen, die Temperatur wiederum als integrierender Nenner zum Entropiedifferential, zum Problem der Irreversibilität, zur statistischen Deutung des zweiten Hauptsatzes. Dann wird die Gewichtsfunktion aus empirischen Daten bestimmt: bei hohen Temperaturen aus dem Dulong-Petitschen und dem Rayleigh-Jeansschen Gesetze wird sie eine Konstante, aus dem Planckschem Gesetze folgt ihre Unstetigkeit ebenso wie bei den Festkörpern aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen. Mit der Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf beliebige der statistischen Behandlung zugängliche Gebilde ist man zur allgemeinen Quantenstatistik durchgedrungen; spezielle und allgemeine Gesetze der Wechselwirkung zwischen Materie und Hohlraumstrahlung schließen den ersten Teil.

Teil II, Allgemeine Grundlagen der Quantentheorie, abgeschlossen im August 1924, gibt „eine möglichst deduktive Darstellung der grundlegenden quantentheoretischen Gesichtspunkte" und ihrer Anwendungen. Das Rutherford-Bohrsche Atommodell wird behandelt, dann das Korrespondenzprinzip, das im folgenden eine wesentliche Rolle spielt, und Ehrenfests Adiabatenpostulat. Bei deren Anwendung auf konkrete Probleme kommt im Abschnitt über die Quantentheorie bedingt periodischer Systeme die Störungsrechnung zur Darstellung; der Paragraph über nicht bedingt periodische berichtet von den idealisierten Atom- und den Molekelmodellen als den Schmerzenskindern der „klassischen" Quantentheorie. Das Bestreben die so an isolierten Gebilden gewonnenen Prinzipe auf die molekularen Wechselwirkungen zu übertragen führt zu den Stoßvorgängen mit und ohne Strahlungsemission (hier auch das kontinuierliche Spektrum, der lichtelektrische und der Comptoneffekt) und zur Frage, wie man die strahlungsfreie Translation der Quantentheorie zugänglich macht. Ein umfangreicher Abschnitt gibt die Theorie der Strahlungsvorgänge, so die Betonung der Tatsache, daß die heutige Quantik Wellenvorstellungen weder verlange noch unmöglich mache, die Lichtquantenvorstellung, das Dopplersche Prinzip in der Quantentheorie, die optische Zerstreuung und Dispersion, die quantenhafte Umdeutung von Interferenz- und Beugungsformeln (S. 1127: „um zu zeigen, wie weit die Anwendung dieses scheinbar ganz absurden Verfahrens getrieben werden kann ..."). Ein Rückblick sieht über die störenden „Unebenheiten" und die Wandelbarkeit des Axiomensystems nicht hinweg, muß natürlich auch die Beschränkung des Erfolgs auf abgeschlossene Systeme zugeben.

Teil III, abgeschlossen im Juni 1925, enthält als Spezielle Anwendungen der Quantenstatistik unter anderm die Theorie der spezifischen Wärme von Gasen, des Dissoziationsgleichgewichts (auf Ehrenfest und Trkal, in der mathematischen Methodik auf Darwin und Fowler fußend, auch feste Reaktionsteilnehmer einbegreifend) und der quantenkinetischen Elementarvorgänge wie der strahlungslosen Molekelzusammenstöße erster und zweiter Art, der Stoßionisation und der strahlungslosen Wiedervereinigungsstöße, der lichtelektrischen Ionisation und des Wiedervereinigungsleuchtens.

Diese Aufzählung kann von der Fülle des reichen Artikels nur „soviel Begriff wie das Fischgericht vom Geschmack des Fisches" geben. Man bedauert, daß er zu einer Stunde fertiggestellt worden ist, wo sich die Ereignisse gerade auf diesem Gebiet überstürzten: der Name Bose klingt eben noch auf — welche

Bereicherung hätte die Einarbeitung der Quantenmechanik mit ihren zahllosen Beziehungen zur Statistik gebracht!

Sommerfeld bemerkt in einem kurzen Nachwort zum gesamten Bande Physik einesteils mit Zustimmung, daß sich entgegen dem anfänglichen Plane das Interesse der Mitarbeiter mehr den physikalischen Fragen als den mathematischen zugewendet habe, und bedauert anderseits das Fehlen wichtiger Teilgebiete. Immerhin, wenn nicht alle Blütenträume reiften: die deutsche Physik kann ihn als Herausgeber des dreibändigen Werkes beglückwünschen und sich mit Stolz und Dankbarkeit des Erreichten freuen.

Buchwald.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 2: Wasserstoff. Herausgeg. v. d. D. Chem. Ges., bearbeitet von R. J. Meyer. Gr. 8°. XXI u. 273 S. Mit 3 Fig. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H. 1927. M. 43.50.

Handelte es sich bei den „Edelgasen" um die Aufgabe, dem Handbuch eine ausführlich physikalische Monographie einzufügen, so ist das Problem bei Bearbeitung des Wasserstoffs sicher noch verwickelter gewesen. Auch er ist, schon seiner Sonderstellung wegen, Objekt der physikalischen Forschung nach allen Richtungen, jedoch kommen hier zu den reinen Stoffeigenschaften noch die mannigfachsten Beziehungen, die gerade dieses Element mit fast allen Zweigen der Chemie und der physikalischen Chemie verbinden. Es muß ganz besonders anerkannt werden, wie die Redaktion es versteht, den der vielverzweigten heutigen „anorganischen Chemie" entsprechenden Handbuchstil zu schaffen. Kapitel wie die über die Hydride, über katalytische Hydrierung, über aktiven Wasserstoff sind nicht nur erschöpfende Literaturregister, sondern durch die geschickte Anlage und Literaturgruppierung wertvollste Spezialabhandlungen, zumal auch einschlägige Fragen allgemeineren Inhalts behandelt werden (z. B. Theorie der Katalyse). Dabei ist die Aufgabe des Handbuchs, Sammel- und Nachschlagwerk zu sein, nicht zu kurz gekommen, vielmehr können z. B. die Angaben über die Spektren, über die Potentiale der Wasserstoffelektrode Standardwerken der betreffenden Gebiete, wie Kayser bzw. Auerbach-Luther an die Seite gestellt werden, ja, als modernste und vollständigste Ergänzungen dienen. In der reinen Chemie ist wieder durch systematische Gruppierung des Verhaltens gegen rational gewählte Stoffklassen volle Übersichtlichkeit erreicht. Der schwierige Band kann als ein schön gelungenes Werk bezeichnet werden.

G. M. Schwab.

A. Wendler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung. (Band 9: Probleme der kosmischen Physik, herausgegeben von Prof. Dr. Christian Jensen, Hamburg und Prof. Dr. Arnold Schwassmann, Bergedorf.) 107 S. mit 7 Textabb. Hamburg, Henri Grand. 1927. Geh. M. 6.50, geb. M. 7.50.

Der Verfasser hat sich in seinem Vorwort zunächst die Frage vorgelegt, ob vom Standpunkt des Physikers eine technische Beeinflussung des Wetters überhaupt möglich ist und ist dabei zu einer bejahenden Antwort gekommen; nach unseren bisherigen Kenntnissen über die physikalische Natur der Witterungsvorgänge und im Hinblick auf die gewaltigen Fortschritte der modernen Technik muß dem Verfasser hierin im Prinzip beigepflichtet werden: über die materielle Seite der Versuche wird später noch zu reden sein.

Der 1. Teil gibt eine Übersicht und eine kritische Bewertung der bisherigen Versuche auf dem Gebiete der künstlichen Wetterbeeinflussung und zwar zunächst, soweit es sich um Versuche für oder gegen das Zustandekommen von bestimmten Witterungsvorgängen handelt. Hierher gehört in erster Linie der Blitzableiter, sodann die wohlgelungenen Versuche der Frostbekämpfung durch Rauch bei hochwertigen Kulturen, ferner die aus der Literatur bekannten, negativ verlaufenen Versuche des Hagelschießens. Das Kapitel der Regenerzeugung berührt den früher vielfach behaupteten Einfluß der Schlachten auf den Regenfall, hervorgerufen durch Detonationen; neuere dahingehende Versuche zu Oamaro-Neuseeland mit großen Ladungen Pulver, Dynamit und Schießbaumwolle verliefen resultatlos. Es folgen Einzelberichte über Entstehung von Wolken über großen Feuersbrünsten, bei Explosionen, Vulkanausbrüchen. Weitere Versuche der Regenerzeugung knüpfen an die Eigenschaften der Kondensationskerne bzw. die Ionisierung der Luft an; hierher gehören die Verfahren, mittels Röntgenröhren Luftionen zu erzeugen, ferner die Ausstreuung von elektrisch geladenem Sand oder Wasserstaub über Wolken unter Benützung des Flugzeugs, die Verwendung von Hochfrequenzströmen usw. Der 2. Abschnitt des 1. Teils bringt eine Erweiterung des Themas nach der Richtung, als hier Dauerwirkungen künstlicher Wetterbeeinflussung besprochen werden; es handelt sich hierbei im wesentlichen um die bekannten Einflüsse von Wald, Seen, Sümpfen, Flüssen, Gebirgen und Städten auf das Klima im allgemeinen und unter besonderer Berücksichtigung der Nebel-, Wolken-, Niederschlags- und Gewitterbildung.

Der 2. Teil scheint mir fast über den Rahmen des gestellten Themas hinauszugehen; der Verfasser gibt hier eine Darstellung der Polarfronttheorie, der verschiedenen Niederschlagsformen, der Eigenschaften der Kondensationskerne, wobei auch auf luftelektrische und elektrooptische Probleme eingegangen wird. Im letzten Kapitel wird auf Analogien hingewiesen, welche zwischen kolloidalen Lösungen und den Suspensionen der festen und flüssigen Teilchen in der Atmosphäre bestehen, so daß man die letzteren als Aerosole bezeichnen kann. Nach Ostwald besteht die Katalyse in der Beschleunigung eines chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines Kontaktkörpers. Da hierbei vielfach kleinen Ursachen große Wirkungen entsprechen, gewinnt gerade diese Betrachtungsweise für das Problem der technischen Wetterbeeinflussung besondere Bedeutung.

Im 3. u. 4. Teil macht der Verfasser den Vorschlag zunächst nur vom rein wissenschaftlichen Interesse aus das meteorologische Laboratoriumsexperiment des Physikers in größerem Maßstabe in der freien Atmosphäre als sogenannten „Freiluftversuch" zu wiederholen; für die praktische Durchführung werden in Anlehnung an die bisherigen Versuche zahlreiche Winke und Anleitungen auch instrumenteller Art gegeben; immer wieder aber wird darauf hingewiesen, daß ein Erfolg nur dann zu erwarten ist, wenn die natürliche Tendenz der Witterung ausgenützt wird, also insbesonders Wetterlagen mit labilem Gleichgewicht bevorzugt und mehrere sich gegenseitig unterstützende Faktoren kombiniert werden.

Von der Anstellung größerer Versuche in der Praxis rät der Verfasser vorerst ab; Humphreys hat in seinem jüngst erschienenen Buche „Rain Making" zu den hier behandelten Fragen der Regenerzeugung

Stellung genommen und ist namentlich, was die Rentabilität solcher Versuche anbetrifft, zu einem vollkommen negativen Resultate gekommen. Um einen Begriff davon zu geben, welch gewaltige Energieumwandlungen bei den atmosphärischen Vorgängen in Frage kommen, hat Humphreys die Energie berechnet, welche erforderlich ist, um das einer Regenhöhe von 1 englischem Zoll (= 25 mm) auf eine Quadratmeile (= 2,5 qkm) entsprechende Wasser in die Atmosphäre zu verdampfen; er findet, daß für diesen keineswegs ungewöhnlichen Gewitterplatzregen 36 Millionen Pferdestärken eine ganze Woche notwendig wären. In einem anderen Beispiel ist die Energie berechnet, welche aufzuwenden wäre, um einen Flugplatz von 500 m Länge und Breite nebelfrei zu machen, wobei angenommen wird, daß der Nebel eine vertikale Mächtigkeit von 50 m hat und mit einer Geschwindigkeit von 100 m pro Minute über den Flugplatz hinweggeführt wird; benützen wir die Methode des Ausstreuens von elektrisch geladenem Sand, so sind hierzu 2000—2500 engl. Pfund Sand pro Minute erforderlich; um den Nebel durch Erwärmung zum Verschwinden zu bringen, würden 6600 Gallonen (1 Gallone = 4,5 l) pro Stunde benötigt; zum Absaugen der Luft in einen unterirdischen Kanal wäre eine Maschine mit einer Leistung von 110000 Pferdestärken pro Sekunde erforderlich.

Das vorliegende Buch wird nicht nur von den Fachgenossen dankbarst begrüßt werden, da es zum ersten Male eine zusammenhängende Darstellung des behandelten Themas gibt, sondern auch viele Leser beim Laienpublikum finden, das von jeher den Fragen der künstlichen Wetterbeeinflussung großes Interesse entgegengebracht hat. P. Zistler.

Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauß und Christian Ludwig Gerling. Herausgegeben im Auftrag der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften in Marburg von Cl. Schaefer. Gr. 8°. XX u. 820 S. Berlin, Otto Elsner Verlagsgesellschaft m. b. H. 1927. Kart. M. 35.—, geb. M. 40.—.

Wie in manchen anderen Beziehungen schließt sich Gauß auch darin den Gewohnheiten der Gelehrten des 18. Jahrhunderts, namentlich Eulers an, daß er einen wesentlichen Teil seines Lebenswerkes in Briefen an Freunde und Kollegen niedergelegt hat. So bilden die großen, nach seinem Tode veröffentlichten Briefwechsel mit Schumacher, Bessel, Olbers, Bolyai eine unentbehrliche Ergänzung zu den von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen gesammelten Werken des princeps mathematicorum. Es ist darum freudig zu begrüßen, daß den genannten Briefsammlungen sich nunmehr auch der Briefwechsel zwischen Gauß und Gerling anreiht, den Clemens Schaefer, ein Nachfahre von Gerling, auf dem physikalischen Lehrstuhl der Universität Marburg, zu deren 400jährigem Jubiläum im Auftrag der dortigen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft herausgegeben hat. Nun harrt noch der Briefwechsel Gauß—Encke der Herausgabe, eine Ehrenpflicht, die der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften im Verein mit der Berliner Akademie noch zu erfüllen bleibt.

In wissenschaftlicher Beziehung bietet der Briefwechsel Gauß—Gerling eine besonders reiche Ausbeute auf den Gebieten der Geodäsie, Astronomie und der Theorie des Erdmagnetismus, aber auch viele rein physikalische und mathematische Dinge kommen zur Sprache; so die Anwendung des Foucaultschen Pendelversuchs zum Nachweis der Erdrotation, elektrische Induktionsversuche und die wohl populärste von Gauß' Leistungen, der elektro-magnetische Telegraph, ferner Historisch-Persönliches und Sachliches zur Konstruktion des regulären 17-ecks, der ersten größeren mathematischen Entdeckung des 19jährigen Gauß, die seinen Entschluß, sich der Mathematik zu widmen, bestimmt hat, sowie Gedanken und Ausführungen zu den Grundlagen der Geometrie, namentlich zur nichteuklidischen Geometrie, bei denen Gauß in merkwürdiger Weise mit dem Marburger Juristen Schweikart zusammentrifft.

Die Ausgabe ist mit außerordentlicher Liebe und Sorgfalt hergestellt; wertvolle biographische, literarische und sachliche Bemerkungen unter dem Brieftext geben willkommenen Aufschluß über die in den Briefen genannten Personen, Schriften und Gegenstände. Ein ausführliches Namen- und Sachregister erleichtert die Übersicht und die Benutzung. Die Ausstattung ist gefällig. Ludwig Schlesinger.

Berichtigung.

In dem Aufsatz von Herrn Sites C. Kar, „Die Elektrodynamik im Gefüge der Einsteinschen Gravitationstheorie" (diese Zeitschr. **28**, 610—618, 1927), lies auf S. 612, rechte Spalte, Zeile 15 von oben „Teinsor" statt „Tensor". Ebenso in der ersten Zeile der Anmerkung 1) auf derselben Spalte, ferner auf S. 614, rechte Spalte, Zeile 37 und auf S. 615, rechte Spalte, Zeile 22.

Auf S. 613, linke Spalte, 3. Formel von oben, lies:

$$\sigma_0 \left\{ \frac{d^2 x^\mu}{ds^2} + \sigma^{\overline{\mu\nu}} \frac{dx^\nu}{ds} \right\} = 0$$

statt

$$\sigma_0 \left\{ \frac{d^3 x^\mu}{ds^2} + \sigma^{\overline{\mu\nu}} \frac{dx^\nu}{ds} \right\} = 0.$$

Auf S. 616, rechte Spalte, Zeile 1 lies:

$$\frac{d^2 x^\nu}{ds^2} \text{ statt } \frac{dx^{2\nu}}{ds^2}$$

Auf S. 617, rechte Spalte, Gleichung (38), lies:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu}(R + \lambda) = \sigma_0 \frac{dx_\mu}{ds} \cdot \frac{dx_\nu}{ds}$$

statt

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{3} g_{\mu\nu}(R + \lambda) = \sigma_0 \frac{dx_\mu}{ds} \cdot \frac{dx_\nu}{ds}$$

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. phil. et med. Friedrich Holtz für Biochemie, an der Universität Berlin Dr. Heinz Ohle für Chemie und Frau Dr. Hilde Pollaczek für Mechanik, an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Arthur Simon für anorganische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Textilchemie an der Technischen Hochschule Charlottenburg Ing. Chem. M. Freiberger und der Privatdozent für organische Chemie Dr. Alexander Schönberg zum a. o. Professor ebenda, der Universitätsdozent Dr. Ludwig Steiner zum Direktor der königl. ung. Reichsanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Budapest.

In den Ruhestand: Der Direktor der königl. ung. Reichsanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Budapest Dr. Sigmund Róna.

Gestorben: Der erste Chemiker der Chininfabrik Buchler & Co. in Braunschweig Professor Dr. Friedrich Giesel, der Professor der organischen Chemie an der Cornell University in Ithaca W. B. Orndorff.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.